

N° d'enregistrement au C.N.R.S.

A.0.4940

THÈSE

PRESENTEE

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Brigitte CAVALIER

Sujet de la thèse

**EXISTENCE ET DETECTION DE L'ESPECE INTERMEDIAIRE
DANS DES REACTIONS ELECTROCHIMIQUES CONSECUTIVES**

Soutenue le 25 novembre 1970 devant la Commission d'Examen

<i>MM. P. LAFFITTE</i>	<i>Président</i>
<i>P. SOUCHAY</i>	<i>} Examinateurs</i>
<i>Mme O. BLOCH</i>	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550208_0031

N° d'enregistrement au C.N.R.S.

A.O.4940

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Brigitte CAVALIER

Sujet de la thèse

**EXISTENCE ET DETECTION DE L'ESPECE INTERMEDIAIRE
DANS DES REACTIONS ELECTROCHIMIQUES CONSECUTIVES**

Soutenue le 25 novembre 1970 devant la Commission d'Examen

MM. P. LAFFITTE *Président*

P. SOUCHAY } *Examineurs*
Mme O. BLOCH }



SOMMAIRE

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>PREMIERE PARTIE : PRINCIPE DES METHODES DE DETECTION</u>	3
I. VOLTAMMETRIE	4
II. ELECTRODE A DISQUE ET A ANNEAU	6
III. ELECTROLYSE A POTENTIEL CONTROLE	9
<u>DEUXIEME PARTIE : THEORIE DES METHODES DE DETECTION</u>	11
I. CARACTERISTIQUES CINETIQUES D'UN SYSTEME ELECTROCHIMIQUE A 2 ELECTRONS	12
I.1. Système monoélectronique	12
I.1.1. A et B sont solubles dans l'électrolyte	13
Transfert de masse	
Transfert de charge	
I.1.2. L'un des 2 composés A ou B est insoluble	18
Transfert de masse	
Transfert de charge	
I.2. Système électrochimique à 2 électrons	20
I.2.1. A, B et C sont solubles dans l'électrolyte ou dans l'électrode	20
Transfert de masse	
Transfert de charge	
I.2.2. A et B solubles, C insoluble	23
Transfert de masse	
Transfert de charge	
I.2.3. Extension au cas des systèmes à 3 électrons	24
I.2.4. Influence de la dismutation sur la compétition entre transfert de masse et transfert de charge	25
II. PREVISION DES CONDITIONS DE DETECTION PAR VOLTAMMETRIE	29
II.1. Equation de la courbe intensité-potentiel d'un système mono-électronique	29
II.1.1. A et B sont solubles dans l'électrolyte ou dans l'électrode	29
II.1.2. L'un des 2 composés A ou B est insoluble	32
II.2. Equation de la courbe intensité-potentiel d'un système à 2 électrons	33
II.2.1. A, B et C sont solubles dans l'électrolyte ou dans l'électrode	33
Vague double	34
Vague unique pure	35

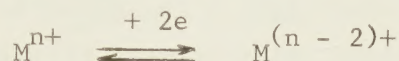
	Pages
Vague unique non pure	36
Zones d'existence des diverses formes simplifiées ...	39
II.2.2. A et B solubles, C insoluble	41
II.3. Conclusions sur les possibilités de détection de l'intermédiaire par voltammétrie	41
III. ELECTRODE A DISQUE ET A ANNEAU	43
III.1. Etude de C_B^*	45
III.1.1. A, B et C sont solubles dans l'électrolyte ou dans l'électrode	45
III.1.2. A et B solubles, C insoluble	47
Oxydation de C dans une solution ne contenant pas A	
Réduction de A sur électrode de C	
III.2. Choix du potentiel fixé sur l'anneau pour effectuer l'ampérométrie	51
Potentiels caractéristiques	51
III.2.1. A, B et C sont solubles dans l'électrolyte	52
III.2.2. A et B solubles, C insoluble ou soluble dans l'électrode	54
Oxydation de C dans une solution ne contenant pas A	
Réduction de A sur électrode de C	
III.3. Conclusion sur les possibilités de détection de B sur l'anneau	55
IV. ELECTROLYSE A POTENTIEL CONTROLE	56
IV.1. Etude de C_B en négligeant la dismutation	56
IV.1.1. A, B et C sont solubles dans l'électrolyte ou dans l'électrode	56
IV.1.2. A, B solubles, C insoluble	59
Oxydation de C dans une solution ne contenant pas A	
Réduction de A sur une électrode de C	
IV.2. Influence de la dismutation	62
IV.3. Choix du potentiel fixé sur l'électrode auxiliaire pour effectuer l'ampérométrie	64
IV.4. Conclusion sur les possibilités de détection de B par électrolyse à potentiel contrôlé et comparaison avec l'électrode à disque et à anneau	64
<u>TROISIEME PARTIE : PARTIE EXPERIMENTALE</u>	65
I. ETUDE EXPERIMENTALE DU SYSTEME $Cu^{2+}/Cu^+/Cu^0$	67
I.1. Voltammétrie	67
I.2. Electrode à disque et à anneau	68
I.2.1. Analyse de l'oxydation du cuivre	68
I.2.2. Réduction de Cu^{2+}	71

	Pages
I.3. Electrolyse à potentiel contrôlé	73
I.4. Conclusion	77
II. ETUDE DE DIVERS SYSTEMES MINERAUX	79
II.1. Choix des systèmes	79
II.1.1. Systèmes à deux électrons	79
II.1.2. Systèmes à trois électrons	83
II.2. Résultats expérimentaux	85
II.2.1. Voltammétrie	85
II.2.2. Electrode à disque et à anneau. Electrolyse à potentiel contrôlé	88
Systèmes à deux électrons	88
Systèmes à trois électrons	90
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	93
ANNEXE EXPERIMENTALE	98
ANNEXE CALCUL	100
BIBLIOGRAPHIE	119
LISTE DES PRINCIPAUX SYMBOLES	124

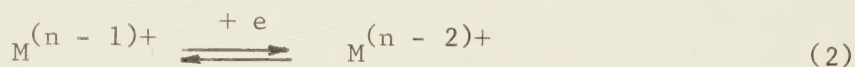
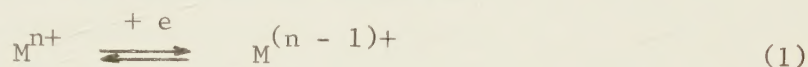
oooOooo

INTRODUCTION

D'une façon générale, toute réaction électrochimique impliquant l'échange de plusieurs électrons doit, d'après le principe de moindre changement de structure, être décomposée en une succession d'étapes élémentaires à un électron. Ainsi les systèmes à 2 électrons, rencontrés fréquemment parmi les cations métalliques à plusieurs valences,



doivent nécessairement être décomposés en deux étapes :



impliquant la formation intermédiaire de l'ion $M^{(n-1)+}$; les deux réactions élémentaires (1) et (2) sont caractérisées par leurs potentiels normaux E_1^0 et E_2^0 et leurs constantes intrinsèques de vitesse de transfert de charge k_1^0 et k_2^0 .

La preuve indiscutable d'un tel schéma consécutif réside dans la mise en évidence expérimentale de cet intermédiaire $M^{(n-1)+}$, laquelle pose dans de nombreux cas d'assez grandes difficultés.

C'est à ce problème de la mise en évidence de l'espèce intermédiaire que nous allons nous attacher en faisant appel à diverses méthodes électrochimiques : voltammétrie, électrolyse à potentiel contrôlé et emploi de l'électrode à disque et à anneau, dont nous exposerons les principes dans une première partie.

En fait, quelle que soit la méthode mise en oeuvre, les possibilités de détection de l'espèce intermédiaire sont gouvernées par la compétition entre les phénomènes de diffusion en solution (ou transfert de masse) et de transfert de charge. Cette compétition, qui doit être explicitée pour chacune des espèces M^{n+} , $M^{(n-1)+}$ et $M^{(n-2)+}$, est relativement complexe et le traitement rigoureux

d'une telle cinétique n'avait pas été effectué jusqu'ici. Nous avons donc consacré une deuxième partie, théorique, à l'examen a priori des possibilités de détection de l'intermédiaire, en nous basant sur une discussion détaillée des caractéristiques cinétiques des systèmes électrochimiques à 2 électrons, et en tentant de plus qualitativement une extension à des systèmes à 3 électrons.

Nous consacrerons enfin une troisième partie, expérimentale, d'une part à la confrontation des trois méthodes appliquées à un système bien connu, le système $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}/\text{Cu}$, d'autre part à la recherche systématique des intermédiaires pour l'ensemble des cations métalliques à plusieurs valences en nous limitant toutefois à des milieux aqueux non complexants.

PREMIERE PARTIE

PRINCIPE DES METHODES DE DETECTION

Dans cette première partie, nous allons exposer le principe de trois méthodes que nous avons retenues pour la recherche des intermédiaires au cours des réactions électrochimiques : la voltammétrie, l'électrode à disque et à anneau - sur laquelle nous nous pencherons tout particulièrement, ce procédé étant le plus nouveau - et l'électrolyse à potentiel contrôlé.

I - VOLTAMMETRIE

Le principe de la voltammétrie est bien connu, aussi ne ferons-nous que le rappeler brièvement.

On dispose dans la cellule d'électrolyse de trois électrodes :

- une électrode indicatrice constituée soit par une électrode rotative à disque (platine, graphite, etc...), soit par une électrode à goutte de mercure qui présente l'avantage par rapport à la précédente d'avoir une surface sans cesse renouvelée, donc de ne pas être souillée au cours de l'électrolyse;
- une contre-électrode qui sert au passage du courant;
- une électrode de référence par rapport à laquelle on mesure les potentiels. En milieu aqueux nous utiliserons soit une électrode à calomel -KCl saturé, soit une électrode à sulfate.

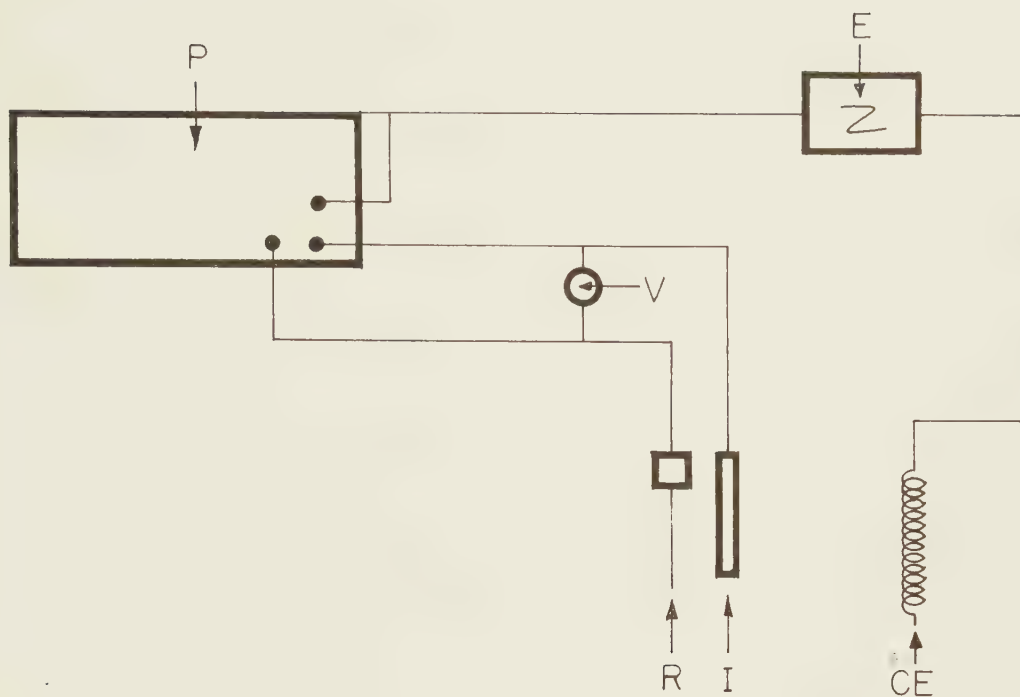
Un dispositif approprié permet de faire varier le potentiel de l'électrode de travail et de mesurer le courant qui traverse la cellule.

Le montage réalisé sera donc le suivant (figure 1). Le potentiel de l'électrode indicatrice est fixé à l'aide du potentiostat. Sur le circuit de la contre-électrode un ampèremètre permet de mesurer le courant d'électrolyse et un enregistreur de l'enregistrer - (les détails technologiques sont donnés dans l'annexe expérimentale) -.

Nous allons tracer à l'aide de ce dispositif la courbe $i = f(E)$ ou polarogramme de la substance.

Pour cela, on fixe le potentiel de l'électrode indicatrice à une certaine valeur E_1 et on mesure le courant correspondant i_1 au bout du temps t . Ensuite, on fixe le potentiel à une autre valeur E_2 et on mesure le courant correspondant i_2 au bout du même temps t , et ainsi de suite on tracera point par point la courbe $i = f(E)$.

En fait nous disposons pour imposer le potentiel, d'un potentiostat qui permet de faire varier le potentiel régulièrement et suffisamment lentement pour que l'on puisse considérer que la mesure du courant est effectuée à chaque instant à potentiel constant.



- P potentiostat
- I électrode indicatrice
- R électrode de référence
- CE contre-électrode
- V millivoltmètre
- E ampèremètre enregistreur

Fig.1. MONTAGE REALISE POUR EFFECTUER UNE VOLTAMMETRIE

Il importe évidemment qu'au cours du tracé de ces courbes, les concentrations en solution des divers composés soient constantes; les concentrations en solution à l'origine des divers composés et la surface de l'électrode seront donc telles qu'elles ne varient pratiquement pas avec le temps d'électrolyse, les quantités de produit consommé et formé étant négligeables.

La plupart du temps, nous tracerons la courbe intensité-potentiel non des deux antagonistes mélangés mais, soit de l'oxydant A, soit du réducteur B, seuls en solution.

Il importe également que le courant de migration de la substance étudiée soit négligeable. En pratique nous éliminerons ces phénomènes de migration en opérant en présence d'un sel non électroactif dans la zone de potentiel étudiée, et dont la concentration est environ 100 fois supérieure à celle de la substance à électrolyser, si bien que ce sel assurera la quasi-totalité du courant de migration.

Dans ces conditions, seuls le transport des ions électrolysés par diffusion au sein de la solution et la réaction de charge ou de décharge des ions à l'électrode interviendront dans le courant d'électrolyse.

Nous verrons dans la partie théorique ce que l'étude du courant d'électrolyse peut nous apprendre sur le processus intime du déroulement de la réaction électrochimique.

II - ELECTRODE A DISQUE ET A ANNEAU

Le principe de l'électrode à disque et à anneau a été exposé par A.N. FRU
KIN ⁽¹⁾.

Une telle électrode est constituée d'une électrode rotative à disque entourée d'une électrode annulaire concentrique, ces deux électrodes étant isolées électriquement l'une de l'autre (schéma figure 2).

Sa réalisation pose suffisamment de problèmes technologiques pour que nous la décrivions dans l'annexe expérimentale.

Lorsque l'on effectue sur le disque de cette électrode une réaction électrochimique, les composés formés au cours de cette réaction vont, quelle que soit leur nature (produits finaux qui passent en solution ou produits intermédiaires qui participent à une nouvelle réaction), être en partie entraînés par la force centrifuge vers l'anneau où ils pourront être étudiés électrochimiquement.

L'utilisation de l'électrode à disque et à anneau est particulièrement intéressante pour l'étude des produits dont l'existence est éphémère, soit qu'ils donnent lieu à des dimérisations, des réactions chimiques, etc... en solution, soit qu'ils puissent participer à une nouvelle réaction électrochimique à l'électrode. On réalisera alors sur le disque la réaction leur donnant naissance et on les décèlera sur l'anneau au fur et à mesure de leur formation et avant qu'ils n'aient pu disparaître par une réaction quelconque.

Soit donc une réaction électrochimique $A \rightleftharpoons C$, et B un intermédiaire instable créé au cours de cette réaction.

En supposant qu'à l'origine le composé A est seul en solution, nous pourrions détecter B sur l'anneau soit lors du tracé de la courbe intensité-potentiel de A sur le disque, en faisant une ampèrométrie de B sur l'anneau, soit lors de la réduction de A à potentiel constant sur le disque, en traçant la courbe intensité-potentiel de B sur l'anneau ou encore en suivant le potentiel pris par l'anneau au cours de cette réduction.

L'appareillage électrique nécessite donc deux montages potentiostatiques à trois électrodes permettant par exemple l'un le tracé de la courbe intensité-potentiel sur le disque, l'autre l'ampèrométrie sur l'anneau. Le montage correspondant (dont les détails technologiques sont donnés dans l'annexe expérimentale) est représenté sur la figure 3.

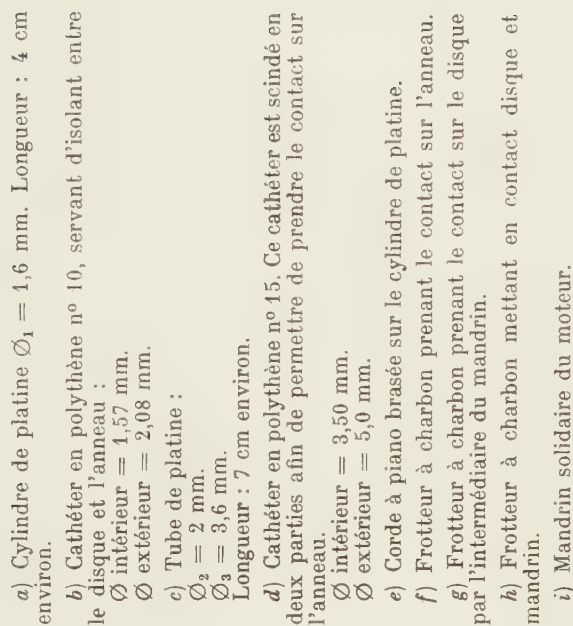
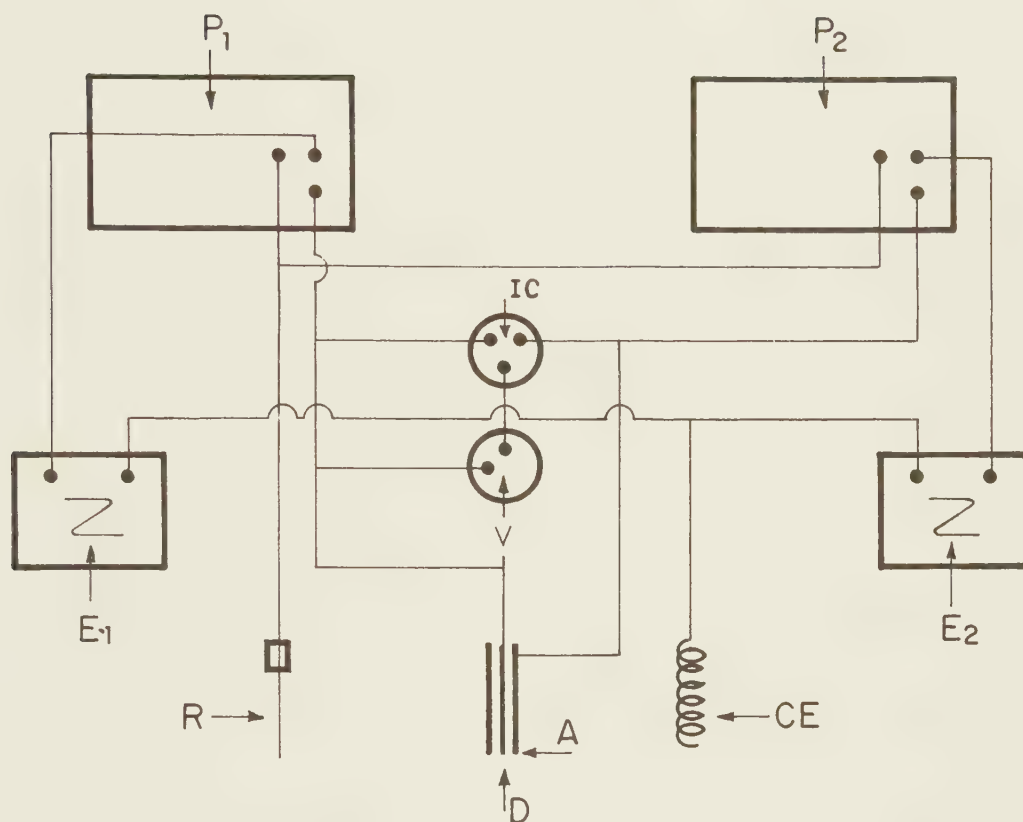


Schéma de l'électrode à diétre et à anneau (coupe et section)



- P_1, P_2 potentiostats
 E_1, E_2 ampèremètres enregistreurs
 V millivoltmètre
 IC inverseur de courant
 R électrode de référence
 CE contre-électrode
 D électrode disque
 A électrode anneau

Fig.3. MONTAGE REALISE POUR L'EMPLOI DE L'ELECTRODE A DISQUE ET A ANNEAU

Cette méthode (tracé de la courbe intensité-potentiel sur le disque, ampèrométrie sur l'anneau) est celle que nous avons la plupart du temps utilisée, aussi allons-nous l'étudier particulièrement.

Précisons d'abord dans quelles conditions effectuer l'ampèrométrie nous permettant de mettre en évidence B sur l'anneau.

B, étant une espèce instable, existera en beaucoup moins grande quantité que les produits initiaux et finaux A et C. On voit donc immédiatement qu'il conviendra de fixer le potentiel E_a où sera effectuée l'ampèrométrie sur l'anneau à une valeur telle que ni A, ni C n'y soient électroactifs. Au contraire à ce potentiel E_a , B devra être électroactif et même, pour être dans les conditions optimales de détection de B, nous devons être sur un palier de diffusion de B. Si ces conditions sont remplies, le courant recueilli sur l'anneau sera dû seulement à B.

En admettant, comme le fait LEVICH ^(2), que la concentration d'une espèce quelconque au niveau du disque se comporte pour l'anneau comme une concentration en solution, le courant i détecté sur l'anneau sera alors proportionnel à la concentration C_B^* de l'intermédiaire B au niveau du disque.

Si on fixe le potentiel du disque à une valeur E_1 , le courant recueilli sur l'anneau prendra donc une valeur de i_1 proportionnelle à la valeur de C_B^* au potentiel E_1 . Si on fixe ensuite le potentiel du disque à une autre valeur E_2 , le courant recueilli sur l'anneau prendra une autre valeur $i_2 \neq i_1$, et ainsi de suite. Lorsque l'on décrit sur le disque la courbe d'oxydo-réduction de la substance A, on décèlera donc sur l'anneau un courant proportionnel pour chaque valeur du potentiel du disque à la concentration du composé instable B au niveau du disque. L'allure de la courbe obtenue par ampèrométrie sur l'anneau sera donc la même que l'allure de la courbe de variation de cette concentration C_B^* en fonction du potentiel imposé au disque. En fait, pour un potentiel donné du disque, la valeur de C_B^* dépend des diverses réactions chimiques et électrochimiques qui s'effectuent au niveau du disque et donc des paramètres cinétiques et thermodynamiques qui les caractérisent; il en sera de même pour la valeur maximum de C_B^* , qui devra être suffisamment grande pour que le courant i soit décelable sur l'anneau.

Dans la pratique nous avons utilisé l'électrode à disque et à anneau pour rechercher les ions intermédiaires susceptibles de se former au cours de réactions électrochimiques mettant en jeu plusieurs électrons et sans réactions chimiques couplées. Nous exposerons dans la partie théorique les diverses conditions imposées aux paramètres cinétiques et thermodynamiques des réactions électrochimiques élémentaires pour que la détection de l'intermédiaire soit alors possible.

III - ELECTROLYSE A POTENTIEL CONTROLE

On va ici s'efforcer d'accumuler l'intermédiaire dans la solution en effectuant l'électrolyse sur une électrode de taille suffisante et pendant un temps suffisant. Cet intermédiaire pourra être décelé par une méthode électrochimique en utilisant une électrode auxiliaire ; il pourrait également être décelé par toute autre méthode analytique suffisamment sensible.

Pratiquement nous réaliserons la réaction électrochimique sur une électrode cylindrique, et l'électrode auxiliaire, en général une électrode à goutte de mercure, sera placée à l'intérieur de l'électrode cylindrique. Le schéma du montage électrique sera le même que pour l'électrode à disque et à anneau (fig. 3) ; les détails technologiques sont donnés dans l'annexe expérimentale.

Pour la recherche des ions intermédiaires par méthode électrochimique il conviendra évidemment, comme dans le cas de l'électrode à disque et à anneau, d'opérer dans une zone de potentiel où les produits initiaux et finaux ne sont pas électroactifs sur l'électrode auxiliaire.

On a d'autre part d'autant plus de chances de déceler l'ion intermédiaire que sa concentration en solution sera grande. Nous verrons dans la partie théorique pour quelle valeur du potentiel fixé sur l'électrode de grande surface la concentration en ions intermédiaires formés est maximum, et donc à quel potentiel il convient d'effectuer l'électrolyse sur l'électrode de grande surface pour avoir le plus de chance de déceler l'intermédiaire sur l'électrode auxiliaire.

Nous pouvons remarquer que les méthodes de l'électrolyse à potentiel contrôlé et de l'électrode à disque et à anneau sont identiques dans leur principe : on forme le composé cherché sur une électrode, et on le détecte sur une électrode auxiliaire.

Cependant alors que la méthode de l'électrode à disque et à anneau est une méthode stationnaire (il n'y a pas variation avec le temps de la concentration du composé réagissant sur le disque), lors de l'électrolyse à potentiel

contrôlé les concentrations au contraire varient avec le temps. La théorie de l'électrode à disque et à anneau est de ce fait plus facile à faire ; de plus dans cette méthode il n'y aura pas de risques de réactions parasites ⁽³⁾. C'est pourquoi en pratique nous avons commencé par utiliser la méthode de l'électrode à disque et à anneau sauf dans le cas où les difficultés de construction de l'électrode (voir annexe expérimentale) devenaient trop grandes.

DEUXIEME PARTIE

THEORIE DES METHODES DE DETECTION

Comme nous venons de l'entrevoir dans l'exposé des principes des méthodes expérimentales, les possibilités de détection de l'intermédiaire dépendent en fait des paramètres thermodynamiques et cinétiques des réactions électrochimiques consécutives que nous considérons.

Nous allons dans cette partie commencer par étudier les caractéristiques cinétiques d'un système électrochimique à deux électrons en distinguant nettement les deux phénomènes fondamentaux du transfert de charge et du transfert de masse et en précisant les ordres de grandeur des différents paramètres qui le caractérisent. Nous pourrions alors établir l'équation exacte des courbes intensité-potentiel et déterminer les diverses formes simplifiées qu'elle peut prendre. Enfin, nous en déduirons les possibilités de détection des ions intermédiaires par voltamétrie puis, cette méthode ne permettant pas de conclure définitivement sur leur existence, par l'électrode à disque et à anneau et par l'électrolyse à potentiel contrôlé; nous comparerons alors les résultats donnés par ces deux dernières méthodes pour déterminer laquelle semble la plus intéressante.

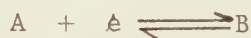
I - CARACTERISTIQUES CINETIQUES D'UN SYSTEME ELECTROCHIMIQUE A DEUX ELECTRONS

Nous allons étudier les systèmes électrochimiques consécutifs à deux électrons, en évoquant les possibilités d'extension aux systèmes à trois électrons, mais sans effectuer alors l'étude complète, les problèmes mathématiques devenant dans cas très complexes. La présence de réactions chimiques couplées à la réaction électrochimique compliquant encore le traitement mathématique et rendant difficile l'interprétation des résultats, nous étudierons des systèmes électrochimiques à deux électrons en l'absence de telles réactions (sauf évidemment de la réaction chimique de mutation, inhérente à un tel système).

Les systèmes électrochimiques consécutifs étant constitués par la juxtaposition d'étapes élémentaires comportant l'échange d'un seul électron, nous ferons précéder cette étude de celle du cas plus simple des systèmes monoélectroniques.

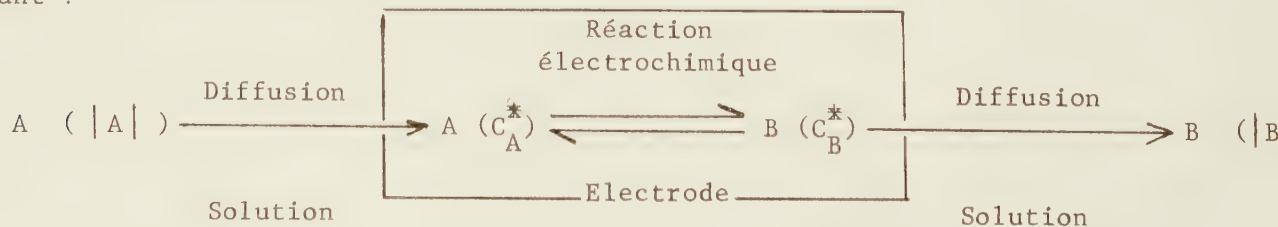
I.1.- SYSTEME MONOELECTRONIQUE

Considérons le système oxydo-réducteur suivant :



et essayons de préciser ce qui se produit lorsqu'une telle réaction se déroule, dans le sens de la réduction par exemple, à une électrode.

Cette réaction provoque un appauvrissement en A et un enrichissement en B et donc un mouvement par diffusion convective de A vers l'électrode et de B vers la solution. L'ensemble de ces phénomènes est représenté sur le schéma réactionnel suivant :



où $|A|$ et $|B|$ sont les concentrations (en mole l^{-1}) de A et B au sein de la solution.

C_A^* et C_B^* sont les concentrations (en mole l^{-1}) de A et de B au voisinage de l'électrode.

Pour tout ceci nous supposons qu'un électrolyte indifférent ajouté en quantité suffisante permet de négliger les courants de migration de A et B.

Ce schéma réactionnel permet de voir immédiatement qu'il faut distinguer deux phénomènes : d'une part le mouvement des espèces A et B dans la solution, c'est-à-dire le transfert de masse, d'autre part la réaction électrochimique proprement dite, c'est-à-dire l'échange de l'électron ou transfert de charge. L'étude du transfert de masse permettra d'exprimer les flux ϕ_A° et ϕ_B° en fonction des concentrations à l'électrode, tandis que celle du transfert de charge donnera l'expression de la densité de courant j en fonction de ces mêmes concentrations. En régime stationnaire, il y aura nécessairement égalité entre le transfert de charge et le transfert de masse d'où :

$$j = -F\phi_A^\circ \quad (1)$$

L'examen du schéma réactionnel nous amène d'autre part à distinguer le cas où les deux composés A et B sont solubles - il y a alors diffusion de A et de B - de celui où l'un des deux composés est insoluble - il y a alors diffusion du seul composé soluble.

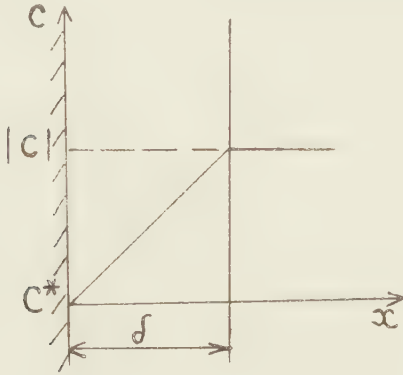
Nous allons donc étudier le transfert de masse et le transfert de charge successivement dans ces deux cas.

I.1.1.- A et B sont solubles dans l'électrolyte :

Ce cas correspond par exemple au système M^+/M^{2+} dans lequel on admet que les cations M^+ et M^{2+} sont solubles dans l'électrolyte et ne donnent pas avec lui de réactions chimiques telles que la formation de complexes, de cations oxygénés, etc.... Ces deux constituants M^+ et M^{2+} ont donc des édifices atomiques ou moléculaires identiques à 1 électron près (leurs sphères de solvation par contre peuvent être différentes). Un tel système rédox sera appelé système simple.

Transfert de masse :

L'établissement de l'équation de transfert de masse est faite généralement en admettant, selon l'hypothèse de NERNST, l'existence au voisinage de l'électrode, d'une couche de diffusion stationnaire dans laquelle les concentrations varient linéairement en fonction de la distance à l'électrode jusqu'à atteindre la valeur de la concentration en solution (voir schéma ci-dessous).



Dans ce schéma :

δ est l'épaisseur de la couche de diffusion,

x la distance à l'électrode,

$|A|$, $|B|$ et C_A^* , C_B^* les concentrations en solution et à l'électrode.

Si D est la valeur des coefficients de diffusion de A et B (que l'on admet égaux, les édifices atomiques ou moléculaires de A et B étant identiques à un électron près), on obtient les expressions suivantes des flux ϕ_A° et ϕ_B° :

$$\begin{cases} \phi_A^\circ = \frac{D}{\delta} (|A| - C_A^*) \\ \phi_B^\circ = \frac{D}{\delta} (|B| - C_B^*) \end{cases}$$

On pose $m = \frac{D}{\delta}$ et m , qui caractérise la vitesse avec laquelle s'effectue le mouvement de matière, est appelé constante de vitesse de transfert de masse et est exprimé en cm s^{-1} .

On peut retrouver l'expression des flux ϕ_A° et ϕ_B° sans avoir besoin de faire l'hypothèse de NERNST, en intégrant directement l'équation générale de transfert de NAVIER-STOKES

$$D_i \Delta C_i - \vec{V} \cdot \nabla C_i - \frac{\partial C_i}{\partial t} - Q_i(C_i, C_j) = 0 \quad (2)$$

où C_i est la concentration du composé i au temps t en un point $M(x, y, z)$ de la solution,

V est la vitesse du fluide au temps t et au point M ,

ΔC_i est le Laplacien de C_i ,

$\vec{\nabla} C_i$ est le Hamiltonien de C_i ,

Q_i est la vitesse d'apparition dans la solution par réaction chimique d'un composé quelconque. Si le composé i réagit sur un composé j suivant la réaction $i + j \xrightleftharpoons[\pi']{\pi} i j$, le terme Q_i s'écrira :

$$Q_i = \pi C_i C_j - \pi' C_{ij}$$

En régime de diffusion convective plane, cette équation s'écrit :

$$D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - v(x) \frac{\partial C_i}{\partial x} - \frac{\partial C_i}{\partial t} - Q_i(C_i, C_j) = 0 \quad (3)$$

où la direction x est la direction perpendiculaire à l'électrode, dirigée de l'électrode vers la solution. S'il n'y a pas de réaction chimique couplée à la réaction électrochimique, le terme Q_i est nul et l'équation devient :

$$D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - v(x) \frac{\partial C_i}{\partial x} - \frac{\partial C_i}{\partial t} = 0$$

Enfin, dans le cas où nous nous plaçons de la diffusion convective plane, en régime stationnaire (donc où $\frac{\partial C_i}{\partial t} = 0$) et sans réaction chimique, l'équation de NAVIER-STOKES s'écrit :

$$D_i \frac{d^2 C_i}{dx^2} - v(x) \frac{d C_i}{dx} = 0 \quad (4)$$

L'intégration de cette équation (4) permet, compte tenu des conditions aux limites ⁽⁴⁾, d'obtenir l'expression suivante de la concentration de A et B à une distance x de l'électrode :

$$C = C^* + \frac{|C| - C^*}{\int_0^\infty \exp \left[\int_0^x \frac{v(t)}{D} dt \right] dx} \int_0^x \exp \left[\int_0^x \frac{v(t)}{D} dt \right] dx$$

et donc le flux s'écrit :

$$\emptyset = D \left(\frac{dC}{dx} \right)_{x=0} = D \frac{|C| - C^*}{\int_0^\infty \exp \left[\int_0^x \frac{v(t)}{D} dt \right] dx}$$

L'intégrale $\int_0^\infty \exp \left[\int_0^x \frac{v(t)}{D} dt \right] dx$, homogène à une longueur, représente l'épaisseur de la couche limite de diffusion,

$$\delta = \int_0^{\infty} \exp \left[\frac{1}{D} \int_0^x V(t) dt \right] dx$$

et on retrouve bien les expressions des flux de A et B

$$\begin{aligned} \phi_A^0 &= D \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{x=0} = m (|A| - C_A^*) \\ \phi_B^0 &= D \left(\frac{dC_B}{dx} \right)_{x=0} = m (|B| - C_B^*) \\ \text{avec } m &= \frac{D}{\delta} \end{aligned} \quad (5)$$

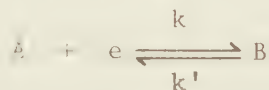
Ainsi, que l'on considère l'hypothèse simplifiée de NERNST ou l'équation générale de NAVIER-STOKES, on est amené à définir comme paramètre caractéristique du transfert de masse le coefficient m relié par la relation $m = \frac{D}{\delta}$ aux paramètres fondamentaux que sont le coefficient de diffusion D et l'épaisseur de la couche de diffusion δ .

Voyons maintenant quels sont les ordres de grandeur de ces différents paramètres.

Le coefficient de diffusion D est généralement voisin de $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et l'épaisseur de la couche de diffusion δ varie entre 10^{-1} (solutions peu agitées) et 10^{-3} (solutions très agitées) cm. La constante de vitesse de transfert de masse m varie donc entre 10^{-4} et $10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$. Dans le cas de l'électrode à goutte de mercure, m est à peu près égal à $10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$.

Transfert de charge :

La réaction électrochimique proprement dite :



c'est-à-dire le transfert de charge, est caractérisée par ses deux constantes de vitesse k et k' qui s'écrivent, en faisant apparaître le potentiel E qui est la variable fondamentale en électrochimie :

$$\begin{aligned} k &= k^0 \exp \left[-\frac{\alpha F}{RT} (E - E^0) \right] \\ k' &= k^0 \exp \left[\frac{(1-\alpha) F}{RT} (E - E^0) \right] \end{aligned} \quad (6)$$

où $\mathcal{F}$ est le faraday, $\mathcal{R}$ la constante des gaz parfaits, T la température absolue, E le potentiel imposé à l'électrode, E° le potentiel normal du système rédox A/B (caractéristique du couple A/B et indépendant de la nature de l'électrode), k° la constante intrinsèque de vitesse de transfert de charge et α le coefficient de transfert de réduction.

En supposant que la réaction électrochimique est d'ordre 1 par rapport aux concentrations C_A^* et C_B^* au voisinage de l'électrode (ce qui implique notamment qu'il n'y ait pas de phénomènes d'adsorption), les vitesses de disparition de A et de B s'écrivent :

$$\begin{cases} v_A &= -k C_A^* + k' C_B^* \\ v_B &= k C_A^* - k' C_B^* \end{cases} \quad (7)$$

La quantité d'électricité mise en jeu par unité de temps et de surface, c'est-à-dire la densité de courant j , s'exprime en fonction des constantes de vitesse de la façon suivante :

$$j = \mathcal{F} \left[k C_A^* - k' C_B^* \right] \quad (8)$$

Précisons les ordres de grandeur des divers paramètres que nous venons d'utiliser.

α , coefficient de transfert de réduction, défini de façon empirique par TAFEL en 1905, a fait l'objet de nombreuses discussions théoriques qui sortent du cadre de ce travail. En pratique toutes les données expérimentales semblent montrer que, dans le cas d'un système simple, ce coefficient α a une valeur constante et égale à 0,5 quels que soient le couple rédox et l'électrode considérés.

k° , constante intrinsèque de vitesse de transfert de charge, exprimée en cm s^{-1} , est indépendante du potentiel de l'électrode et varie avec le couple rédox considéré, la nature de l'électrode et la température.

D'après la théorie des collisions, on conçoit aisément que le nombre de chocs de particules sur une surface donnée ne puisse être infini, ce qui conduit à une notion de limitation de k° . Cela permet de fixer la limite supérieure de k° à 10^4 cm s^{-1} environ à la température ordinaire.

En pratique, les données expérimentales montrent que la constante k^0 d'un système simple reste comprise, à condition qu'aucune substance étrangère ne soit adsorbée spécifiquement, entre 10^{-5} et 10^2 cm s^{-1} .

Elle est d'autant plus grande que A et B ont des structures voisines, de sorte que la réorganisation après la réaction électrochimique proprement dite, en particulier la réorganisation de solvatation, est plus faible.

TANASHA et TAMAMUSHI par exemple, donnent les valeurs suivantes à k^0 pour quelques couples rédox minéraux :

Système	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	$\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$	$\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_4^{2-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Cr}(\text{CN})_6^{4-}$
$k^0 \text{ cm s}^{-1}$	10^{-5}	10^{-5}	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	10^{-1}	$5 \cdot 10^{-1}$
Électrode	Hg	Hg	Hg	Pt	C	Pt	Hg

I.1.2.- L'un des 2 composés A ou B est insoluble

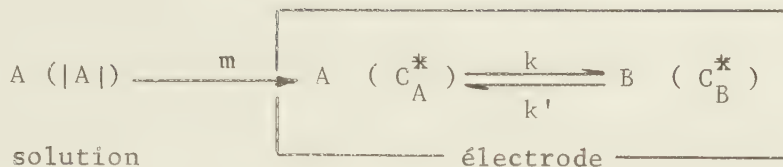
Le cas le plus fréquemment rencontré dans la pratique est celui où le réducteur B est un métal M et l'oxydant A l'ion monovalent M^+



Si le métal M est soluble dans le mercure, on peut se ramener au cas précédent des deux composés solubles en effectuant la réaction électrochimique sur une électrode à goutte de mercure : le réducteur M, soluble dans le mercure, va diffuser dans le mercure. Cependant, contrairement au cas des deux composés solubles dans l'électrolyte, les coefficients de diffusion de l'oxydant dans la solution et du réducteur dans le mercure ne seront pas nécessairement égaux. Néanmoins d'après KOLTHOFF et LINGANE⁽⁵⁾ le rapport des coefficients de diffusion D_s de l'ion métallique dans la solution et D_a du métal dans le mercure, a une valeur voisine de 1 et légèrement inférieure à 1. Pour le cadmium par exemple $D_a = 1,52 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et $D_s = 0,65 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Ces coefficients de diffusion sont donc voisins et l'on pourra assimiler ce cas d'une réaction électrochimique sur mercure à celui des deux composés solubles dans l'électrolyte.

Par contre si l'on opère sur une électrode constituée du réducteur B, ce réducteur B restant sur l'électrode et ne pouvant diffuser au sein de la solution, le schéma

réactionnel devient :



On est alors amené à faire l'hypothèse que l'activité C_B^* du métal à l'électrode reste constante (puisque l'électrode est constituée par ce métal B) et égale à l'unité. Pour conserver l'homogénéité des formules, nous garderons dans tout ce qui suit le terme C_B^* .

Transfert de masse :

Tout ce que nous avons dit précédemment reste valable pour le seul composé A évidemment et

$$\phi_A^0 = D \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{x=0} = m (|A| - C_A^*) \quad (9)$$

Transfert de charge :

Là aussi ce que nous avons dit reste valable et

$$v_A = -k C_A^* + k' C_B^* \quad (10)$$

$$j = -\mathcal{F} (k C_A^* - k' C_B^*) \quad (11)$$

avec comme précédemment :

$$\begin{array}{l}
 k = k^0 \exp \left[-\frac{\alpha \mathcal{F}}{RT} (E - E^0) \right] \\
 k' = k^0 \exp \left[\frac{(1 - \alpha) \mathcal{F}}{RT} (E - E^0) \right]
 \end{array}$$

Pour ce qui est des ordres de grandeur des paramètres, ils sont les mêmes que dans le cas précédent (paragraphe I.1.1. 2ème partie) sauf en ce qui concerne la constante intrinsèque de vitesse de transfert de charge k^0 , qui renferme ici un terme de cristallisation relatif à l'insertion des atomes de métal déposés dans le réseau cristallin métallique. Du point de vue pratique les valeurs des constantes de vitesse sur électrode de mercure et sur électrode solide ne semblent cependant pas trop différentes.

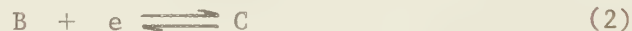
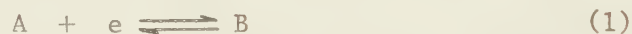
I.2.- SYSTEME ELECTROCHIMIQUE A DEUX ELECTRONS

L'étude des systèmes monoélectroniques nous ayant amenés à distinguer deux cas suivant que les deux composés A et B sont solubles ou que l'un d'eux est insoluble, nous voyons immédiatement qu'il y a lieu de faire une distinction comparable pour les systèmes à deux électrons.

Nous donnerons ensuite les bases de l'extension aux systèmes à trois électrons : enfin nous étudierons l'influence de la réaction chimique de dismutation de l'intermédiaire.

I.2.1.- A, B et C sont solubles dans l'électrolyte ou dans l'électrode :

Soit donc les systèmes oxydo-réducteurs simples suivants :



qui se ramènent bien entendu au système classique à deux électrons $A + 2 e \rightleftharpoons C$ dans le cas où B n'existerait pas. Nous supposerons pour l'instant que la réaction de dismutation de l'intermédiaire B

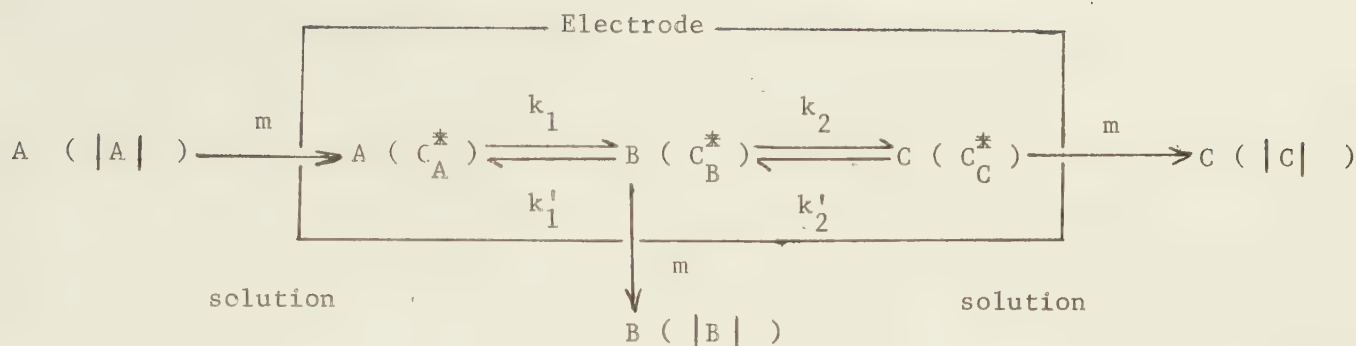


n'a pas lieu.

Lorsque l'oxydant A d'un tel système électrochimique à 2 électrons est réduit en C à une électrode donnée, la transformation de A en C provoque un appauvrissement en A et un enrichissement en C au niveau de l'électrode, d'où un mouvement par diffusion convective de A vers l'électrode et de C vers la solution. La réduction de A en C se fait par passage par les ions intermédiaires B qui :

- pour une part participeront à la deuxième étape de la réaction électrochimique et donneront C
- pour une part diffuseront dans la solution.

L'ensemble de ces phénomènes est représenté par le schéma suivant :



où $|A|$, $|B|$, $|C|$ sont les concentrations en moles l^{-1} de A, B et C au sein de la solution

C_A^* , C_B^* , C_C^* sont les concentrations en moles l^{-1} au voisinage de l'électrode.

Des constantes de transfert de masse m et de charge k_1 , k'_1 , k_2 , k'_2 nous parlerons plus loin.

Comme lors de l'étude du système simple, nous considérerons séparément le transfert de charge et le transfert de masse, qui sont liés par la relation :

$$j = -\mathcal{F}(\phi_A^\circ - \phi_C^\circ) \quad (12)$$

Transfert de masse :

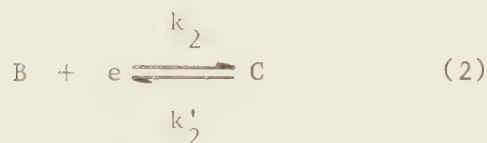
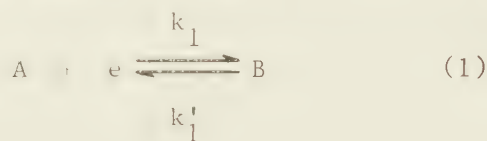
En gardant les mêmes notations que dans le cas du système simple, une étude semblable du transfert de masse permet d'exprimer les flux de A, B et C au niveau du plan-cristine

$$\begin{aligned} \phi_A^\circ &= D \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{x=0} = m (|A| - C_A^*) \\ \phi_B^\circ &= D \left(\frac{dC_B}{dx} \right)_{x=0} = m (|B| - C_B^*) \\ \phi_C^\circ &= D \left(\frac{dC_C}{dx} \right)_{x=0} = m (|C| - C_C^*) \end{aligned} \quad (13)$$

Les limitations observées pour les diverses constantes restent valables. De plus comme nous avons affaire à la succession de deux réactions simples, les coefficients de diffusion des trois espèces A, B et C, et donc leurs constantes de vitesse de transfert de masse, seront pratiquement égaux. Dans la suite, nous prendrons les mêmes valeurs pour ces constantes.

Transfert de charge

Les réactions électrochimiques proprement dites :



sont deux réactions électrochimiques simples, caractérisées par leurs constantes de vitesse k_1 , k'_1 , k_2 et k'_2 . Tout ce que nous avons dit quant aux constantes caractérisant le transfert de charge d'un système électrochimique simple, constantes de vitesse de transfert de charge, potentiel normal, coefficient de transfert, reste donc valable pour chacun des systèmes élémentaires. En particulier si E_1° et E_2° , α_1 et α_2 , k_1° et k_2° sont les potentiels normaux, les coefficients de transfert de réduction et les constantes intrinsèques de vitesse de transfert de charge respectivement des réactions (1) et (2) :

$$\begin{aligned} k_1 &= k_1^\circ \exp \left[- \frac{\alpha_1 \mathcal{F}}{RT} (E - E_1^\circ) \right] \\ k'_1 &= k_1^\circ \exp \left[\frac{(1 - \alpha_1) \mathcal{F}}{RT} (E - E_1^\circ) \right] \\ k_2 &= k_2^\circ \exp \left[- \frac{\alpha_2 \mathcal{F}}{RT} (E - E_2^\circ) \right] \\ k'_2 &= k_2^\circ \exp \left[\frac{(1 - \alpha_2) \mathcal{F}}{RT} (E - E_2^\circ) \right] \end{aligned} \quad (14)$$

Les ordres de grandeur de ces divers paramètres sont évidemment les mêmes que dans le cas du système simple. En particulier les coefficients de transfert de réduction α_1 et α_2 sont sensiblement égaux à 0,5 : $\alpha = \alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$. Les vitesses de disparition de A, B et C à l'électrode s'écrivent :

$$\begin{cases} v_A = k_1 C_A^* - k'_1 C_B^* \\ v_B = -k_1 C_A^* + (k'_1 + k_2) C_B^* - k'_2 C_C^* \\ v_C = -k_2 C_B^* + k'_2 C_C^* \end{cases} \quad (15)$$

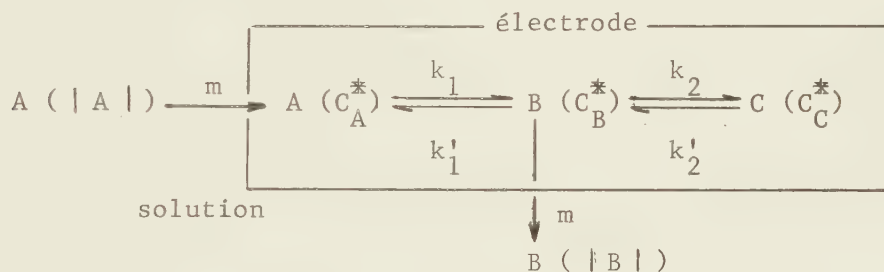
La densité de courant j de la réaction totale, qui est le produit par le Faraday du nombre de moles de A disparaissant par unité de temps et de surface d'électrode, s'écrit donc :

$$j = F \left[-k_1 C_A^* + (k'_1 - k_2) C_B^* + k'_2 C_C^* \right] \quad (16)$$

I.2.2.- A et B solubles, C insoluble :

Le cas le plus fréquent est celui où le réducteur C est un métal et l'oxydant A l'ion métallique divalent.

Le réducteur restant sur l'électrode et ne pouvant diffuser au sein de la solution, le schéma réactionnel devient :



Les notations sont les mêmes que précédemment. Comme lors de l'étude du système simple, nous étudierons successivement le transfert de masse et le transfert de charge, liés par la relation :

$$j = -F (2 \phi_A^\circ + \phi_B^\circ)$$

en remarquant que le premier système électrochimique A/B est un système simple auquel tout ce que nous avons dit au paragraphe I.1.1. est applicable, tandis que le

deuxième système B/C est un système monoélectronique avec réducteur insoluble auquel tout ce que nous avons dit au paragraphe I.1.2. 2ème partie est applicable.

Transfert de masse .

Les flux de A et B au niveau du plan-origine s'écrivent :

$$\begin{aligned} \phi_A^o &= D \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{x=0} = m (|A| - C_A^*) \\ \phi_B^o &= D \left(\frac{dC_B}{dx} \right)_{x=0} = m (|B| - C_B^*) \end{aligned} \quad (17)$$

Transfert de charge :

Les équations de transfert de charge s'écrivent :

$$\begin{cases} v_A = k_1 C_A^* - k'_1 C_B^* \\ v_B = -k_1 C_A^* + (k'_1 + k_2) C_B^* - k'_2 C_C^* \end{cases} \quad (18)$$

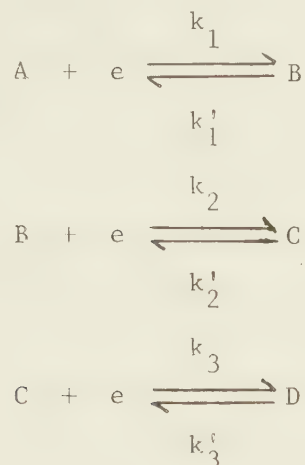
et la densité de courant

$$j = F \left[-k_1 C_A^* + (k'_1 - k_2) C_B^* + k'_2 C_C^* \right] \quad (19)$$

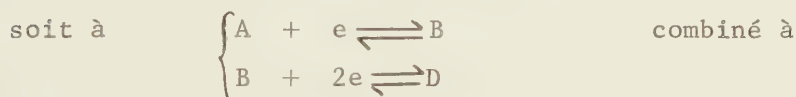
I.2.3.- Extension au cas des systèmes à trois électrons .

Nous pouvons immédiatement extrapoler cette étude au cas des systèmes comportant l'échange de plus de deux électrons, en particulier des systèmes à trois électrons. Nous supposerons tous les composés solubles et nous négligerons la dismutation.

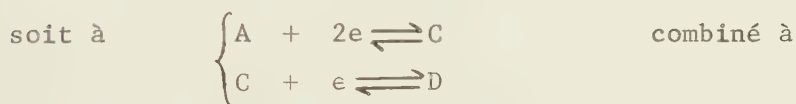
Le système électrochimique $A + 3 e \rightleftharpoons D$ se décompose en trois systèmes élémentaires :



En pratique il arrivera bien souvent que seul l'un des intermédiaires B ou C soit détectable. Cela revient à dire que l'on aura affaire :



au cas où B sera seul détectable,



au cas où C sera seul détectable.

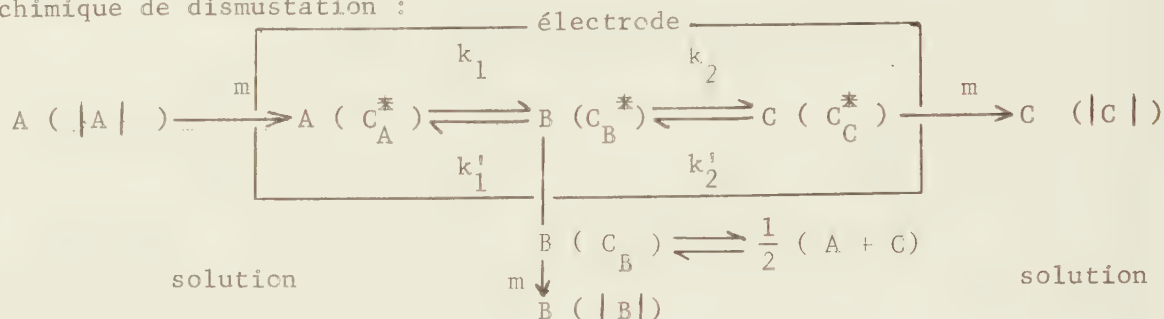
Tous les traitements précédents seront applicables aux deux systèmes constitutifs du système total à trois électrons.

I.2.4.- Influence de la dismutation sur la compétition entre transfert de masse et transfert de charge :

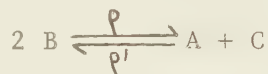
Voulant étudier des systèmes électrochimiques sans réaction chimique couplée, nous avons choisi des systèmes qui ne donnent pas de réaction chimique avec les constituants de la solution. La décomposition du système consécutif $A + 2e \rightleftharpoons C$ en ses deux réactions élémentaires $\begin{cases} A + e \rightleftharpoons B \\ B + e \rightleftharpoons C \end{cases}$ nous montre qu'il existe cependant une réaction chimique inhérente au système oxydo-réducteur et que l'on ne peut pas supprimer : la réaction de dismutation de l'espèce intermédiaire B (qui a lieu en solution)



En nous limitant au cas des composés solubles, le schéma réactionnel complet d'un système électrochimique à deux électrons devient, compte tenu de cette réaction chimique de dismutation :



la réaction chimique de dismutation est caractérisée par deux constantes de vitesse directe et inverse ρ et ρ' :



On a coutume de définir la constante d'équilibre de dismutation, qui est le rapport de ces deux vitesses :

$$\sigma = \frac{\rho'}{\rho} = \frac{|B|^2}{|A| |C|}$$

Etant donné que $E = E_1^\circ + \frac{RT}{\mathcal{F}} \log \frac{|A|}{|B|} = E_2^\circ + \frac{RT}{\mathcal{F}} \log \frac{|B|}{|C|}$, cette constante σ est liée aux potentiels normaux des deux systèmes élémentaires A/B et B/C par la relation :

$$E_2^\circ - E_1^\circ = - \frac{RT}{\mathcal{F}} \log \sigma$$

En ce qui concerne la constante de vitesse chimique ρ , d'après la théorie des collisions on conçoit aisément que le nombre de chocs de particules dans la solution ne puisse être infini, ce qui conduit à une notion de limitation de la constante ρ de vitesse chimique. On la fixe à $10^{11} \text{ moles}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à la température ordinaire et dans l'eau (6 - 7)

Cette valeur de la constante de vitesse n'est en fait atteinte que dans des cas très particuliers de réactions entre particules de charge opposée - c'est le cas notamment de la réaction $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ (7).

Lorsque l'on a affaire à des réactions entre particules de même charge, on conçoit qu'il intervienne une énergie de répulsion et que la constante de vitesse soit beaucoup plus faible. C'est en fait le cas qui nous concerne ici et les valeurs de cette constante trouvées dans la littérature pour diverses réactions de dismutation sont inférieures à $10^3 \text{ moles}^{-1} \text{ l s}^{-1}$.

Le déroulement de la réaction de dismutation est évidemment sans influence sur l'expression du transfert de charge. Par contre elle se traduira, dans les expressions (3) du transfert de masse en régime de diffusion plane, par la présence des termes $Q_i (C_i, C_j)$, traduisant l'existence d'une réaction chimique, et qui s'écriront dans ce cas d'une dismutation :

$$\begin{cases} Q_A &= - \varphi (C_B^2 - \sigma C_A C_C) \\ Q_B &= 2 \varphi (C_B^2 - \sigma C_A C_C) \\ Q_C &= - \varphi (C_B^2 - \sigma C_A C_C) \end{cases}$$

En régime stationnaire, ce qui est le cas de la voltammétrie, les équations de transfert de masse s'écrivent donc, en supposant les coefficients de diffusion des trois substances A, B et C égaux :

$$\begin{cases} D \frac{d^2 C_A}{dx^2} - V(x) \frac{d C_A}{dx} + \varphi (C_B^2 - \sigma C_A C_C) = 0 \\ D \frac{d^2 C_B}{dx^2} - V(x) \frac{d C_B}{dx} - 2 \varphi (C_B^2 - \sigma C_A C_C) = 0 \\ D \frac{d^2 C_C}{dx^2} - V(x) \frac{d C_C}{dx} + \varphi (C_B^2 - \sigma C_A C_C) = 0 \end{cases} \quad (21)$$

(d'où on peut déduire que la somme des concentrations $C_A + C_B + C_C$ est constante quelle que soit la distance x de l'électrode).

Le terme cinétique $(C_B^2 - \sigma C_A C_C)$ étant du deuxième degré, il n'est pas possible d'intégrer analytiquement les équations différentielles (21) et nous ne pourrons donc pas prévoir la forme exacte des courbes intensité-potentiel.

Cependant par des méthodes d'approximation analytiques (méthode des perturbations singulières par exemple) ou par des méthodes numériques, on peut prévoir la forme de ces courbes et on montre ⁽⁸⁾ que si la constante de vitesse de dismutation est inférieure à 10^3 , tout se passe comme si la réaction de dismutation n'existait pas et l'équation de la courbe intensité-potentiel sera pratiquement celle d'un système électrochimique à deux électrons sans réaction chimique couplée. Or, nous avons vu que la littérature donne des valeurs de constantes de vitesse de dismutation inférieure à 1000; même, pour les systèmes que nous avons étudiés, nous avons déterminé expérimentalement des constantes de vitesse de l'ordre de 100. Nous n'aurons donc pas à tenir compte de la dismutation lors du tracé des courbes intensité-potentiel.

Il n'en sera évidemment pas de même pour l'électrolyse à potentiel contrôlé. En effet dans ce cas la réaction chimique de dismutation aura le temps de s'effectuer au cours de l'électrolyse et nous devons donc en tenir compte.

II - PREVISION DES CONDITIONS DE DETECTION PAR VOLTAMMETRIE

Aussi bien pour les systèmes monoélectroniques que pour les systèmes à 2 électrons, l'équation de la courbe intensité-potentiel est aisément obtenue en égalant le transfert de masse et le transfert de charge. Nous allons, dans un premier temps, après un retour sur le cas des systèmes monoélectroniques, établir cette équation pour les systèmes à 2 électrons, en précisant les diverses formes simplifiées qu'elle peut prendre. Nous en déduirons ensuite les possibilités de détection de l'intermédiaire par l'étude voltammétrique.

II.1.- EQUATION DE LA COURBE INTENSITE-POTENTIEL D'UN SYSTEME MONOELECTRONIQUE

II.1.1.- A et B sont solubles dans l'électrolyte ou dans l'électrode :

Comme nous l'avons indiqué au § I.1, l'équation de la courbe intensité-potentiel s'obtient en égalant les équations (5) relatives au transfert de masse et les équations (7) relatives au transfert de charge.

La résolution de ces équations permet de calculer C_A^* et C_B^* en fonction de $\frac{k}{m}$, $\frac{k'}{m}$, $|A|$ et $|B|$, et, en tenant compte de la relation (8), on en déduit l'expression de la densité de courant j :

$$j = \mathcal{F}_m \frac{|B| \exp \left[\frac{(1-\alpha)\mathcal{F}}{RT} (E - E^\circ) \right] - |A| \exp \left[-\frac{\alpha\mathcal{F}}{RT} (E - E^\circ) \right]}{\frac{m}{k} + \exp \left[-\frac{\alpha\mathcal{F}}{RT} (E - E^\circ) \right] + \exp \left[\frac{(1-\alpha)\mathcal{F}}{RT} (E - E^\circ) \right]} \quad (23)$$

Cette équation montre que j dépend de quatre paramètres (outre les concentrations $|A|$ et $|B|$ en solution) dont trois caractérisent le transfert de charge (α , E° et k°) et un le transfert de masse (m).

On voit même que j ne dépend de k^0 que par l'intermédiaire du rapport $\frac{k^0}{m}$, qui, pour un système simple, peut varier entre 10^{-3} et 10^8 étant données les limites que nous avons définies pour k^0 et m (au paragraphe I.1.1. 2ème partie) (*).

Dans le cas le plus facilement exploitable expérimentalement où seul l'un des deux antagonistes, l'oxydant A par exemple, est présent en solution (le cas où B serait seul en solution s'en déduit immédiatement) l'équation (23) s'écrit :

$$j = -S_m \frac{|A| \exp \left[-\frac{\alpha S}{RT} (E - E^0) \right]}{\frac{m}{k^0} + \exp \left[-\frac{\alpha S}{RT} (E - E^0) \right] + \exp \left[\frac{(1 - \alpha) S}{RT} (E - E^0) \right]} \quad (24)$$

Cependant selon les valeurs du rapport $\frac{k^0}{m}$, différents cas vont pouvoir être distingués⁽⁴⁾ et l'équation (23) se mettra sous les formes suivantes :

1er cas : $\frac{k^0}{m} > 100$

Le terme $\frac{m}{k^0}$ restant inférieur aux deux termes exponentiels du dénominateur de j , on obtient alors :

$$E = E^0 + \frac{2,3 RT}{S} \log \frac{j - j_{dA}}{j_{dB} - j} \quad (25)$$

(*) - Remarquons tout de suite que si nous nous limitons aux valeurs expérimentales de k^0 que nous avons trouvées, k^0 ne variant plus qu'entre 10^{-5} et 10^2 (paragraphe II.1.1. 2ème partie), le rapport $\frac{k^0}{m}$ restera compris entre 10^{-3} et 10^6 . Si de plus nous manipulons sur des électrodes à goutte de mercure, pour lesquelles m est sensiblement égal à 10^{-3} (paragraphe I.1.1. 2ème partie), ce rapport ne variera plus qu'entre 10^{-2} et 10^5 .

$$\begin{aligned} \text{où } j_{dA} &= -\mathcal{F}_m |A| \\ j_{dB} &= \mathcal{F}_m |B| \end{aligned}$$

ce qui est l'équation classique de la courbe de polarisation d'un système oxydo-réducteur que les électrochimistes ont coutume d'appeler "rapide".

Si $|A| = |B|$, la courbe de polarisation est représentée figure 4a. L'équation (25) montre que l'expression $\log \frac{j - j_{dA}}{j_{dB} - j}$ varie linéairement avec le potentiel E : on dit que l'on a affaire à une vague pure. Cette transformée logarithmique est elle aussi tracée sur la fig.4a pour les courbes de réduction de A seul en solution et d'oxydation de C seul en solution et l'on obtient deux droites de pentes respectivement égales à - 59,13 et + 59,13.

$$\text{2ème cas : } \frac{k^o}{m^o} < 10^{-2}$$

On montre alors que :

si $E < E^o$, l'expression générale de j peut s'écrire :

$$\begin{aligned} E &= E_{1/2}^c + 2,3 \frac{RT}{\alpha \mathcal{F}} \log \frac{j_{dA} - j}{j} \\ E_{1/2}^c &= E^o + 2,3 \frac{RT}{\alpha \mathcal{F}} \log \frac{k^o}{m} \end{aligned}$$

si $E > E^o$, elle devient

(26)

$$\begin{aligned} E &= E_{1/2}^a + 2,3 \frac{RT}{(1 - \alpha) \mathcal{F}} \log \frac{j}{j_{dB} - j} \\ E_{1/2}^a &= E^o - 2,3 \frac{RT}{(1 - \alpha) \mathcal{F}} \log \frac{k^o}{m} \end{aligned}$$

L'ensemble de ces équations représente la courbe de polarisation d'un système rédox simple appelé communément système "lent".

La courbe totale se ramène à deux courbes séparées : la courbe de réduction ne dépend que de l'oxydant A et est située à des potentiels inférieurs à E° ; la courbe d'oxydation ne dépend que du réducteur B et est située à des potentiels supérieurs à E° (figure 4 b tracée pour $|A| = |B|$).

On voit que les expressions $\log \frac{j_{dA} - j}{j}$ et $\log \frac{j}{j_{dB} - j}$ varient linéairement avec le potentiel : ce sont encore des vagues pures. Sur le schéma, les transformées logarithmiques tracées pour les vagues de réduction et d'oxydation sont bien des droites de pente $-59,13$ et $+59,13$.

$$\text{3ème cas : } 10^{-2} < \frac{k^\circ}{m} < 10^2$$

Dans ce cas il faut conserver l'équation générale. La courbe n'a plus une forme de vague pure. Le système est un système "moyennement rapide" (figure 4c, toujours tracée par $|A| = |B|$).

Les transformées logarithmiques ne sont plus des droites.

II.1.2.- L'un des deux composés A ou B est insoluble :

En particulier, nous considérerons le cas où le réducteur B est insoluble.

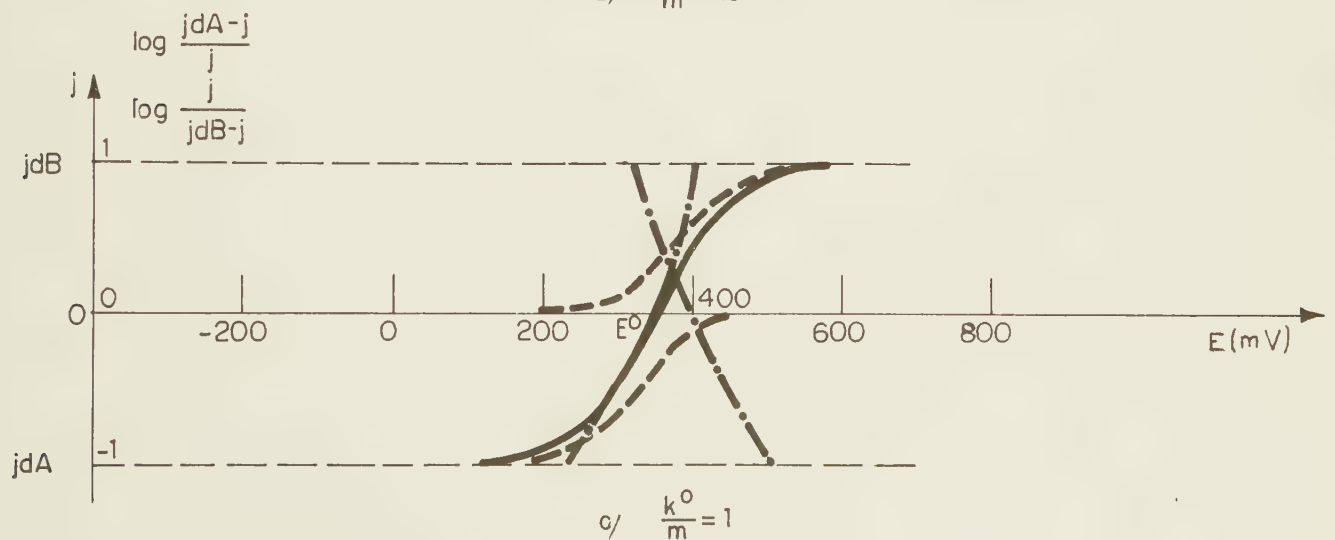
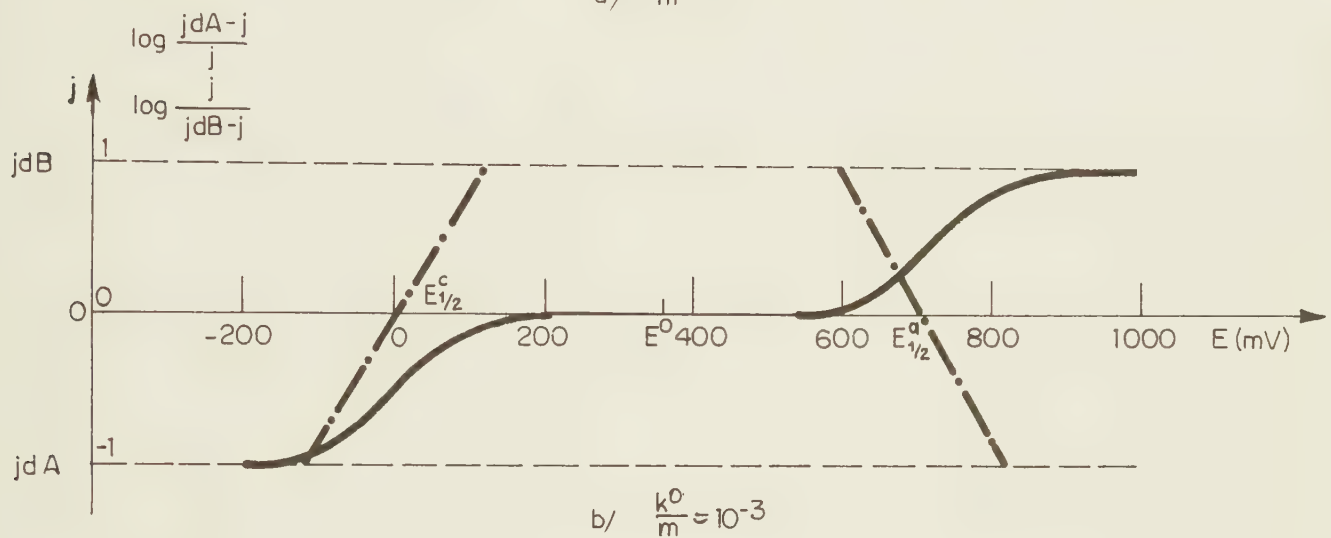
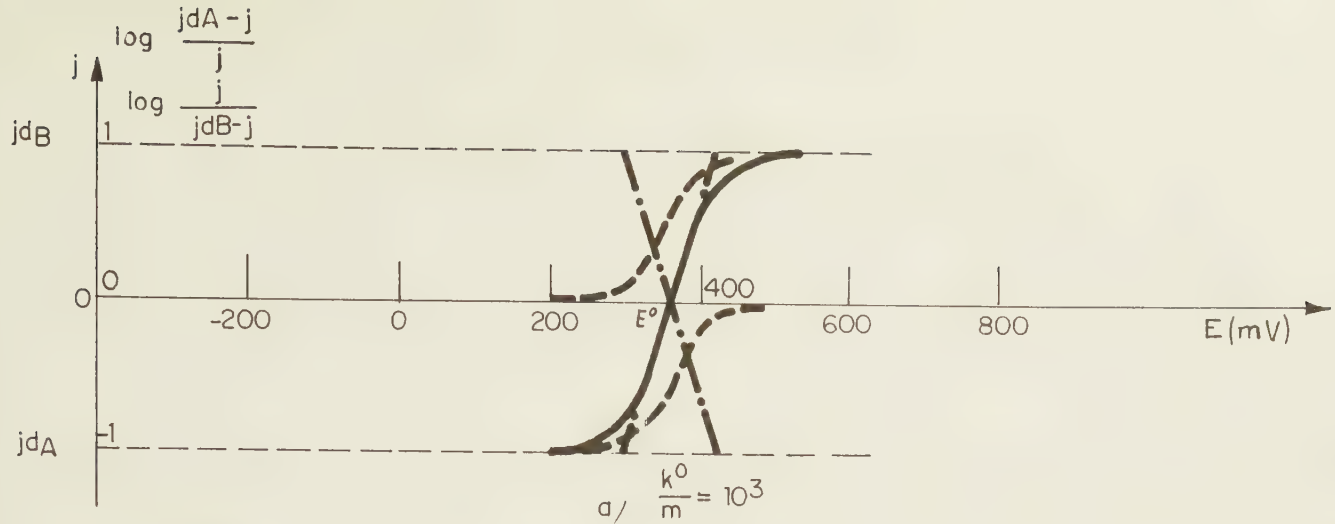
Nous obtiendrons comme précédemment l'équation de la courbe de polarisation en égalant les équations (9) et (10) et en reportant les valeurs des concentrations au voisinage de l'électrode ainsi obtenues dans l'expression (11) de j .

On trouve alors :

$$j = \mathcal{F}_m \frac{C_B^* \exp \left[\frac{(1 - \alpha) \mathcal{F}}{RT} (E - E^\circ) \right] - |A| \exp \left[- \frac{\alpha \mathcal{F}}{RT} (E - E^\circ) \right]}{\frac{m}{k^\circ} + \exp \left[- \frac{\alpha \mathcal{F}}{RT} (E - E^\circ) \right]} \quad (27)$$

où C_B^* , concentration du métal B au niveau de l'électrode, sera supposée égale à l'unité.

La notion de rapidité d'un tel système est définie de la même façon que dans le cas où les deux composés sont solubles.



$|A| \approx |B|$

--- COURBES DE REDUCTION ET D'OXYDATION DE A ET B SEULS EN SOLUTION

-.-.- TRANSFORMEES LOGARITHMIQUES

Fig.4. COURBE D'OXYDO-REDUCTION DU SYSTEME MONOELECTRONIQUE SOLUBLE
DE POTENTIEL NORMAL $E^\circ = 360$ mV

Nous n'allons pas dans ce cas faire une étude précise de la forme de la courbe intensité-potentiel. En effet, lors du tracé de la courbe intensité-potentiel expérimentale, la surface de l'électrode varie soit par dépôt, soit par dissolution du réducteur, si bien que l'étude précise de sa forme devient illusoire. On pourra cependant obtenir des renseignements sur les paramètres cinétiques et thermodynamiques de tels systèmes en opérant sur une électrode à goutte de mercure, dans laquelle la plupart des composés sont solubles et dont la surface, sans cesse renouvelée, ne s'altère pas au cours du temps. On est alors ramené au cas précédent de deux composés solubles.

II.2.- EQUATION DE LA COURBE INTENSITE-POTENTIEL D'UN SYSTEME A DEUX ELECTRONS

II.2.1.- A, B et C sont solubles dans l'électrolyte ou dans l'électrode :

L'équation de la courbe intensité-potentiel s'obtient en égalant les équations (13) relatives au transfert de masse et (15) relatives au transfert de charge. La résolution de ce système d'équations permet de calculer

C_A^* , C_B^* et C_C^* en fonction de k_1 , k_2 , k'_1 , k'_2 , m , $|A|$, $|B|$, $|C|$.

$$\begin{cases} C_A^* = \frac{(1 + p' + q + q' + p' q') |A| + p' (1 + q') |B| + p' q' |C|}{(1 + p + p') (1 + q + q') - p' q} \\ C_B^* = \frac{p (1 + q') |A| + (1 + p) (1 + q') |B| + q' (1 + p) |C|}{(1 + p + p') (1 + q + q') - p' q} \\ C_C^* = \frac{p q |A| + q (1 + p) |B| + (1 + p + p' + q + p q) |C|}{(1 + p + p') (1 + q + q') - p' q} \end{cases} \quad (28)$$

en posant :

$$\begin{cases} p = \frac{k_1}{m} = \frac{k_1^0}{m} \exp \left[- \frac{\alpha_1 \mathcal{F}}{RT} (E - E_1^0) \right] \\ p' = \frac{k'_1}{m} = \frac{k_1^0}{m} \exp \left[\frac{(1 - \alpha_1) \mathcal{F}}{RT} (E - E_1^0) \right] \end{cases} \begin{cases} q = \frac{k_2}{m} = \frac{k_2^0}{m} \exp \left[- \frac{\alpha_2 \mathcal{F}}{RT} (E - E_2^0) \right] \\ q' = \frac{k'_2}{m} = \frac{k_2^0}{m} \exp \left[\frac{(1 - \alpha_2) \mathcal{F}}{RT} (E - E_2^0) \right] \end{cases}$$

En reportant ces valeurs dans l'expression (16) de j , donnée au § I.2.1., on obtient :

$$j = \mathcal{F}_m \frac{-p (1+2q+q')}{(1+p+q') (1+q+q') - p' q} \left[\frac{|A|}{(1+p+q') (1+q+q') - p' q} + \frac{[p' (1+q') - q (1+p)] |B|}{(1+p+q') (1+q+q') - p' q} + \frac{q' (1+p+2q') |C|}{(1+p+q') (1+q+q') - p' q} \right] \quad (29)$$

j est exprimé en mA/cm² quand les concentrations sont exprimées en moles/l.

Dans le cas où A est seul en solution (le cas où C serait seul en solution s'en déduit bien sûr immédiatement), l'équation (29) devient :

$$j = \mathcal{F}_m \frac{-p (1 + 2q + q')}{(1 + p + p') (1 + q + q') - p' q} |A|$$

et la densité de courant réduite $J = \frac{j}{j_{dA}}$ s'écrit

$$J = \frac{p (1 + 2q + q')}{(1 + p + p') (1 + q + q') - p' q} \quad (30)$$

La densité de courant j dépend donc de six paramètres (outre les concentrations $|A|$, $|B|$, $|C|$ en solution) dont cinq caractérisent le transfert de charge (α_1 , α_2 , $E_2^\circ - E_1^\circ$, k_1° et k_2°) et un le transfert de masse (m). On voit même que j ne dépend de k_1° et k_2° que par l'intermédiaire des rapports $\frac{k_1^\circ}{m}$ et $\frac{k_2^\circ}{m}$. D'autre part, les coefficients de transfert de α_1 et α_2 seront par la suite supposés égaux à 0,5 ainsi que nous l'avons dit auparavant (§ I.1.1. - 2ème partie).

Donc en fait j dépend de trois paramètres, la différence des potentiels normaux $E_2^\circ - E_1^\circ$ et les rapports $\frac{k_1^\circ}{m}$ et $\frac{k_2^\circ}{m}$ qui traduisent la rapidité des deux systèmes élémentaires et qui, pratiquement, varient entre 10^{-3} et 10^6 (§ II.1.1. - 2ème partie). Suivant les valeurs de ces différents paramètres, l'équation (30) s'écrit sous diverses formes simplifiées ^{(9) (10)}, et la courbe intensité-potentiel prend les principales allures caractéristiques suivantes

- Vague double

Pour l'obtenir, il est nécessaire que $E_2^\circ < E_1^\circ$. Dans ces conditions, l'équation de la courbe intensité-potentiel se met dans certains cas sous la forme :

$$J = \frac{p}{1 + p + p'} + \frac{q}{1 + q + q'}$$

et la courbe correspondante est donnée sur la figure 5a (sur la même figure, nous avons tracé la courbe d'oxydation de C seul en solution à la concentration $|C| = |A|$, courbe qui prend la même allure caractéristique que la courbe de réduction de A dans le cas choisi ici où $\frac{k_1^0}{m} = \frac{k_2^0}{m}$).

La vague de réduction de A présente deux vagues séparées successives, la première correspondant à la seule réaction (1), la seconde à la seule réaction (2). Le composé B se forme donc quantitativement sur la première vague. Dans ce cas il sera évidemment inutile d'utiliser une autre méthode pour déceler B.

- Vague unique pure :

Rappelons qu'une vague est dite pure si $\log \frac{j_d - j}{j}$ varie linéairement avec le potentiel.

On ne rencontre ce cas que si $E_2^0 \gg E_1^0$. Dans ces conditions on observe une vague pure notamment lorsque la réaction (1) est nettement plus rapide que la réaction (2) ou lorsque les deux réactions ont des vitesses égales et moyennement rapides ($1 < \frac{k^0}{m} < 10$ environ). L'équation de la courbe s'écrit alors :

$$\begin{cases} E \text{ (mV)} = E_{1/2} + 2,3 \frac{RT}{\alpha_1 S} \log \frac{2 - J}{J} \\ E_{1/2} = E_1^0 + 2,3 \frac{RT}{\alpha_1 S} \log \frac{k_1^0}{m} \end{cases} \quad (31)$$

ou

$$\begin{cases} E \text{ (mV)} = E_{1/2} + 2,3 \frac{RT}{2S} \log \frac{2 - J}{J} \\ E_{1/2} = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} \end{cases} \quad (32)$$

L'équation (32) n'est obtenue que lorsque la deuxième réaction est très rapide.

α_1 étant voisin de 0,5, l'équation (31) conduit à une pente de $\simeq -120$ correspondant à un électron. Ceci est donc l'indice que les deux électrons ne sont pas échangés à la fois; il faut cependant remarquer que la hauteur de la vague (valeur de j_d) correspond, elle, à deux électrons.

Dans le cas de l'équation (32) au contraire, ce nombre d'électrons est égal à 2, qu'on le détermine à partir de la pente ou à partir de la hauteur du palier de diffusion. Dans ce cas la voltammétrie ne permet pas de postuler l'existence de l'intermédiaire B : en fait tout se passe comme s'il s'agissait de l'échange simultané des deux électrons.

Les courbes intensité-potentiel correspondant aux équations (31) et (32) sont représentées sur la figure 5 b et c : b représente la courbe d'équation (31), c la courbe d'équation (32) (comme précédemment nous avons tracé également la courbe d'oxydation de C seul en solution à la même concentration que A en ayant choisi $\frac{k_1^0}{m} = \frac{k_2^0}{m}$).

Les transformées logarithmiques sont bien des droites de pente - 118,26 et + 118,26 pour b, de pente - 29,55 et + 29,55 pour c.

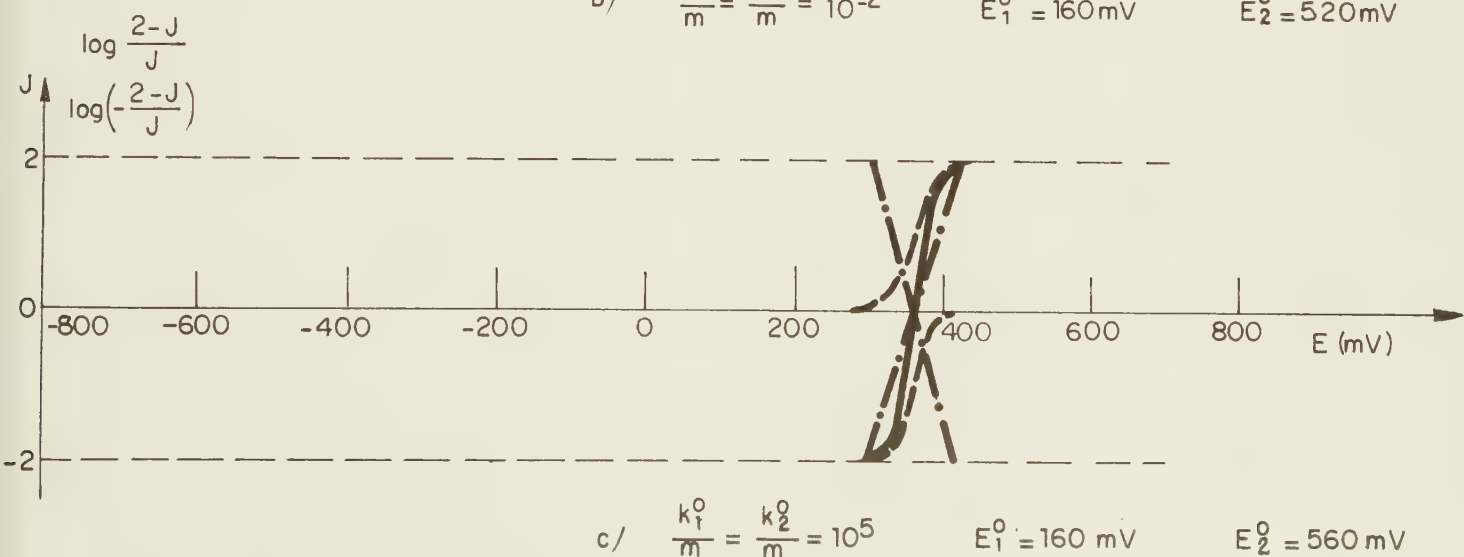
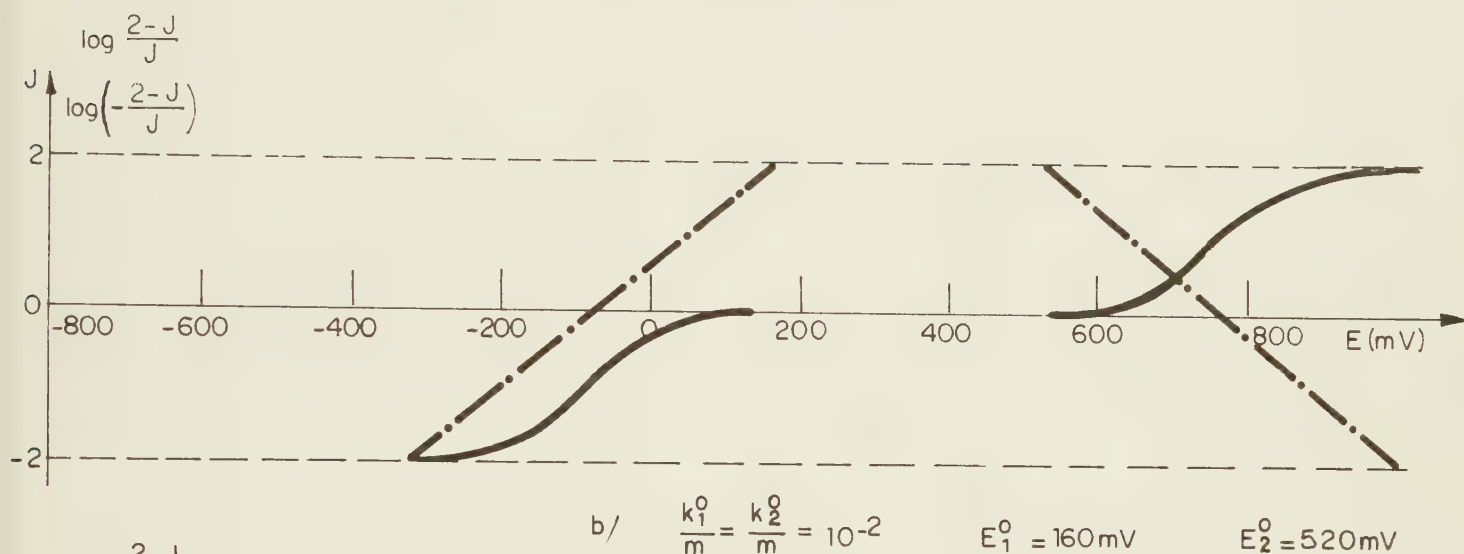
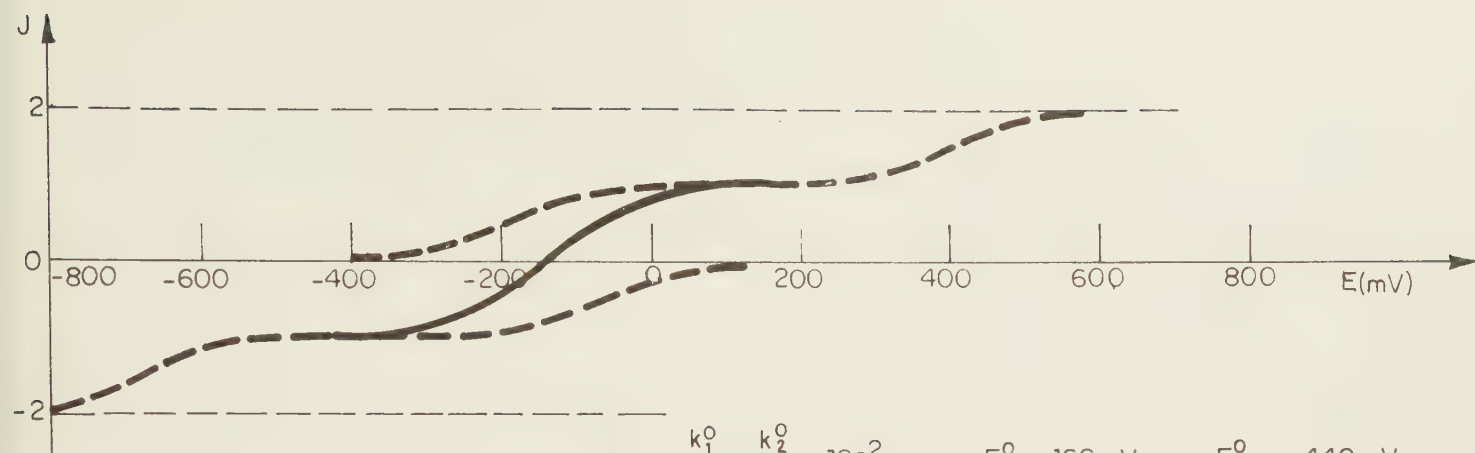
- Vague unique non pure :

Il est alors possible d'affirmer l'existence de l'intermédiaire B et de déterminer les paramètres cinétiques des deux réactions électrochimiques élémentaires A/B et B/C.

Ce cas se rencontre avec le système Cu^{2+}/Cu en milieu non complexant, qui a fait l'objet de nombreuses études.

La courbe 1 de la figure 6 représente le polarogramme de Cu^{2+} (11).. La courbe 2 représente la transformée logarithmique de la courbe 1. On voit que cette transformée n'est pas une droite : la vague 1 n'est pas pure.

Deux hypothèses sont alors possibles : ou bien le système Cu^{2+}/Cu est un système simple à deux électrons, ou bien c'est un système consécutif faisant

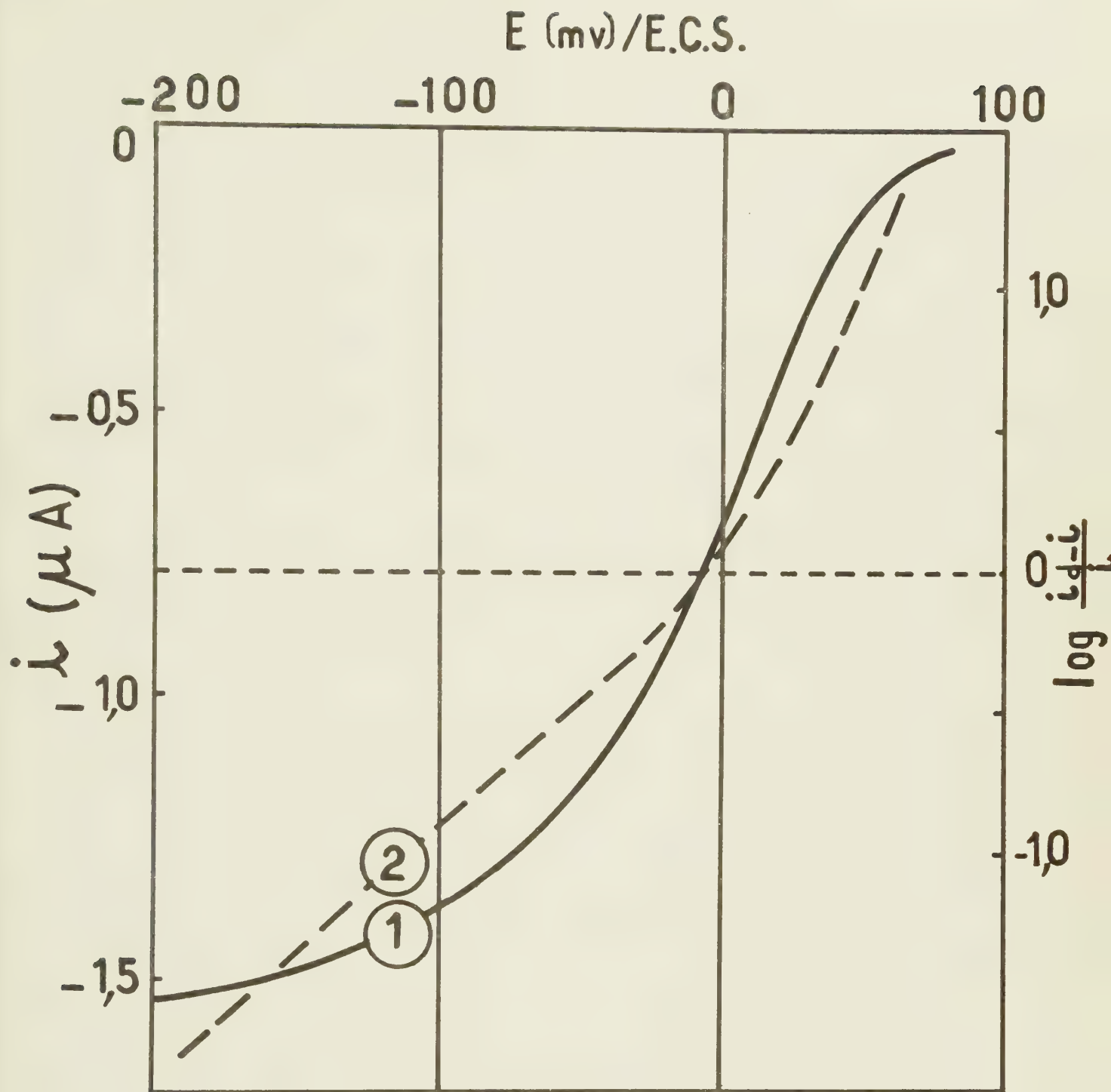


$|A| \approx |C|$

--- COURBES DE REDUCTION ET D'OXYDATION DE A ET B SEULS EN SOLUTION

-.-.- TRANSFORMEES LOGARITHMIQUES

Fig. 5. COURBE D'OXYDO REDUCTION DU SYSTEME A 2 ELECTRONS OÙ LES 3 COMPOSES SONT SOLUBLES



1 Courbe intensité-potentiel 2 Transformée logarithmique
 Solution de Cu^{2+} $2,83 \cdot 10^{-4}$ M dans HClO_4 10^{-1} M
 D'après KOLTHOFF et OKINAKA

FIG. 6 - REDUCTION DE Cu^{2+} SUR GOUTTE DE MERCURE EN MILIEU NON COMPLEXANT

intervenir Cu^+ . Si le système Cu^{2+}/Cu était simple, sa transformée logarithmique n'étant pas une droite, ce ne pourrait être qu'un système moyennement rapide. Dans cette hypothèse, le système Cu^{2+}/Cu serait entièrement défini par sa constante de vitesse k° , son coefficient de transfert α et son potentiel normal E° . Or l'analyse de la courbe expérimentale montre qu'il est impossible de trouver un couple unique de valeur k° et α tel que la courbe calculée à partir de ces valeurs coïncide avec la courbe 1, aux erreurs de mesure près. Le système Cu^{2+}/Cu ne peut pas être considéré comme un système simple à deux électrons.

Si le système Cu^{2+}/Cu est consécutif, l'équation générale (30) doit pouvoir rendre compte de la forme de la courbe 1, c'est-à-dire qu'il doit être possible de trouver un ensemble de valeurs de $\frac{k_1^\circ}{m}$, $\frac{k_2^\circ}{m}$, α_1 , α_2 , $E_2^\circ - E_1^\circ$, permettant de faire coïncider la courbe expérimentale 1 à l'équation théorique (30).

Parmi ces valeurs la différence des potentiels normaux $E_2^\circ - E_1^\circ$, qui a fait l'objet de nombreuses déterminations expérimentales ⁽¹²⁾, peut être considérée comme connue avec certitude ($E_2^\circ - E_1^\circ = 223 \text{ mV}$). Il nous reste donc comme inconnues $\frac{k_1^\circ}{m}$ et $\frac{k_2^\circ}{m}$ et les valeurs de α_1 et α_2 .

Nous avons tout d'abord supposé que les valeurs de α étaient différentes de 0,5, c'est-à-dire que nous avons à déterminer quatre paramètres sur la base de la courbe intensité-potentiel expérimentale.

Pour ce faire, nous avons ajusté la courbe expérimentale à la courbe théorique par la méthode des moindres carrés, ce qui a conduit à une régression non linéaire résolue par la méthode de RAPHSON-NEWTON. Le calcul, effectué à l'ordinateur IBM 7040, nous a donné ^(3,13,14) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 = 0,52 \pm 0,01 \\ \alpha_2 = 0,6 \pm 0,1 \\ \frac{k_1^\circ}{m} = 5,26 \pm 0,21 \\ \frac{k_2^\circ}{m} = 4,21 \pm 1 \end{array} \right.$$

En admettant que $m_A \simeq m_B \simeq m_C = m = \sqrt{\frac{7 D_A}{3 \pi t}}$ où t est le temps de goutte, dans le cas de la figure 6, $m = 9,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$.

Nous en déduisons :

$$\begin{cases} k_1^0 = (5,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1} \\ k_2^0 = (4 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1} \end{cases}$$

La courbe calculée d'après l'équation (30) en adoptant ces valeurs numériques est alors confondue avec la courbe expérimentale de la figure 6. D'autre part nous voyons que les coefficients de transfert α_1 et α_2 sont voisins de 0,5, ce qui est en accord avec ce que nous dit précédemment (paragraphe I.1.1. 2ème partie). En admettant alors que $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$, nous allons chercher s'il est encore possible de trouver des valeurs de $\frac{k_1^0}{m}$ et $\frac{k_2^0}{m}$ qui permettent d'ajuster la courbe expérimentale à la courbe théorique (30).

En procédant encore par régression non linéaire, le calcul (voir annexe calcul I) effectué à l'ordinateur Control Data 6600, nous a donné :

$$\begin{cases} \frac{k_1^0}{m} = 5,39 \pm 0,08 \\ \frac{k_2^0}{m} = 5,25 \pm 0,18 \end{cases}$$

valeurs tout à fait compatibles avec celles déterminées précédemment. La courbe obtenue en portant ces valeurs dans l'équation (30) est bien confondue avec la courbe expérimentale. L'hypothèse des coefficients de transfert des systèmes simples égaux à 0,5 permet donc de rendre compte parfaitement de l'allure de la courbe de réduction de Cu^{2+} (*).

Dans le cas du cuivre que nous venons d'étudier, l'étude précise de la courbe d'oxydo-réduction nous a donc permis non seulement de montrer que la réaction était une réaction consécutive mais même de donner les valeurs des paramètres cinétiques des deux réactions élémentaires.

(*) Les valeurs de $\frac{k^0}{m}$ que nous fournit la littérature ayant été calculées à partir d'équations approximatives de la courbe intensité - potentiel (voir paragraphe II.1.1. 3ème partie, réf. 34), les résultats obtenus nous semblent critiquables.

Il faut cependant remarquer que nous sommes ici dans un cas particulièrement favorable, où la déformation de la courbe intensité-potentiel était importante. En fait expérimentalement sur l'électrode à goutte de mercure (voir partie expérimentale), nous avons trouvé de nombreux cas de vague pure d'équation (32) (pente 30), rarement de vague non pure ou encore de vague pure d'équation (31) (pente 120). Nous allons essayer maintenant d'expliquer ce résultat en tenant compte de l'erreur expérimentale que l'on commet lors du tracé des courbes intensité-potentiel, et des valeurs limites du rapport $\frac{k^c}{m}$ dans le cas particulier de l'électrode à goutte de mercure.

- Zones d'existence des diverses formes simplifiées :

Ces zones d'existence dépendent de la précision avec laquelle on détermine la courbe intensité-potentiel. Jusqu'à présent nous avons établi les formes simplifiées de l'équation (30) (9) (10) en admettant que nous commettions sur la valeur de j une erreur relative de 1% tout au long de la courbe, ce qui est impossible à réaliser du point de vue expérimental.

En fait le tracé de la courbe intensité-potentiel se fait avec une erreur absolue constante sur la mesure de j (et donc sur celle de jd), et une erreur sur celle de E , ce qui entraîne une erreur sur $\frac{jd - j}{j}$ et $\log \frac{jd - j}{j}$, c'est-à-dire sur la transformée logarithmique. Etant donné cette erreur expérimentale, les transformées logarithmiques des courbes d'équation (30) et (31) ou (32), et par suite les courbes correspondantes, pourront être confondues. Nous avons déterminé en annexe calcul II les conditions que doivent remplir les paramètres thermodynamiques et cinétiques des deux systèmes électrochimiques élémentaires constituant le système consécutif pour qu'il en soit ainsi.

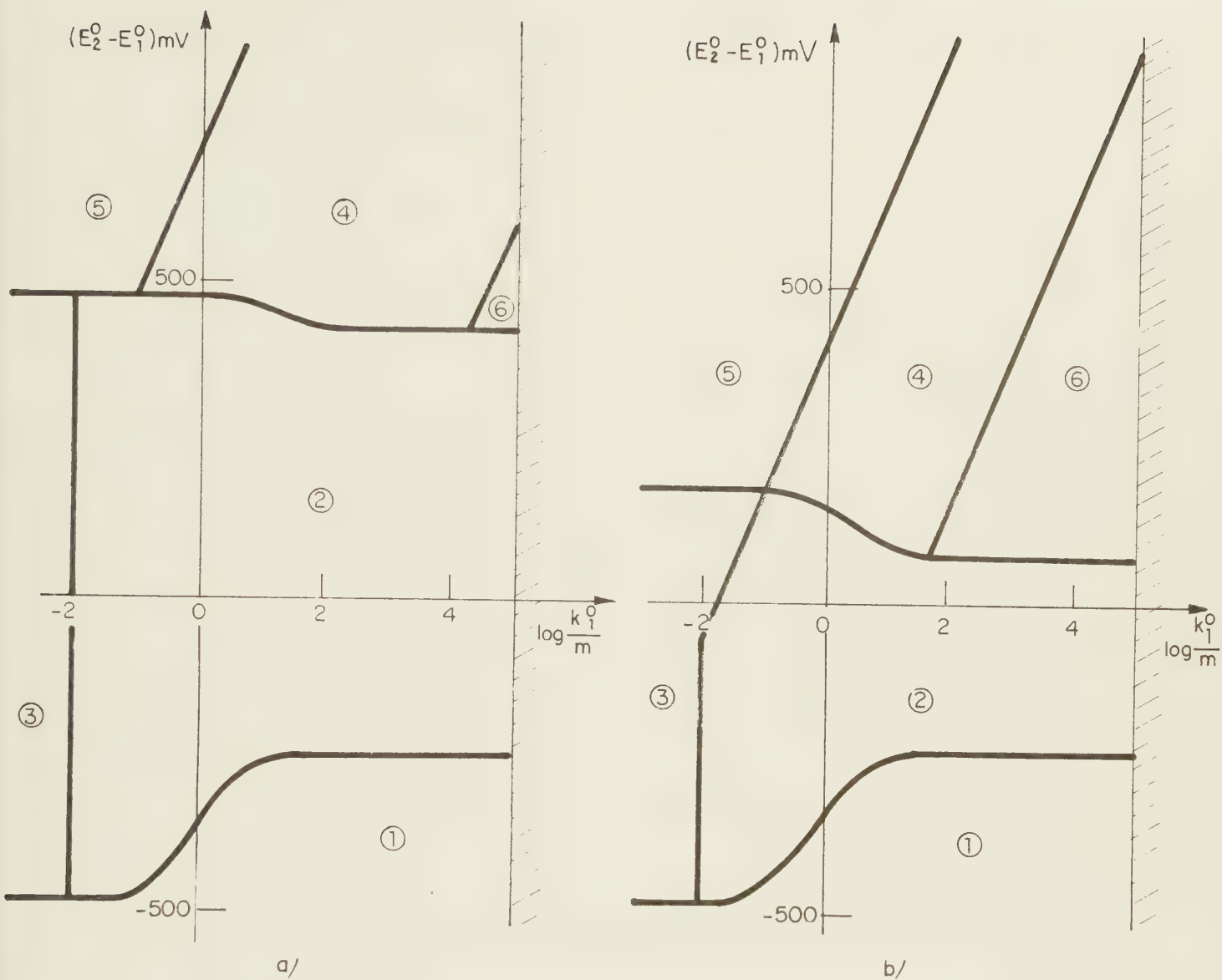
Il est alors possible de tracer pour diverses valeurs de $\frac{k_1^0}{m}$ et $\frac{k_2^0}{m}$ des diagrammes donnant les zones d'existence des différentes équations en fonction de $E_2^0 - E_1^0$, en nous plaçant dans les deux hypothèses que nous venons d'évoquer (j connu à 1 % près pour chaque valeur du potentiel ou erreur absolue constante sur la mesure de j). Sur la figure 7, nous avons tracé ces diagrammes dans le cas particulier où $\frac{k_1^0}{m} = \frac{k_2^0}{m}$, cas qui nous paraît intéressant du point de vue expérimental; en effet pour les systèmes que nous avons étudiés, systèmes consécutifs sans réaction chimique couplée constitués par la succession de deux systèmes simples analogues à un électron près, il paraît logique d'admettre que pour les

espèces A et B portées à leur potentiel normal, l'extraction de l'électron se fait avec la même vitesse, c'est-à-dire que les valeurs des constantes de vitesse des deux systèmes élémentaires sont voisines. Ceci est d'ailleurs en accord avec ce que nous venons de trouver dans le cas du cuivre. (Sur la figure 7, les équations des vagues non pures des zones 3 et 4 sont des formes simplifiées de l'équation (30), simplifications effectuées compte tenu des valeurs des divers paramètres caractérisant les deux systèmes élémentaires ^{(9) (10)}).

Nous constatons sur la figure 7a, correspondant à l'hypothèse que j est connu à 1 % près tout au long de la courbe, que les zones 5 et 6 correspondant à des vagues pures sont très petites et en particulier qu'elles correspondent à des valeurs de $E_2^0 - E_1^0$ supérieures à 420 mV.

Mais, comme nous l'avons dit, il sera impossible d'obtenir expérimentalement une telle précision, et c'est la figure 7b (transformées logarithmiques confondues compte tenu de l'erreur absolue constante commise sur la mesure de j et de l'erreur sur E) qui représente les zones effectives d'existence des diverses équations.

On voit sur cette figure 7b que les zones 5 et 6 des vagues pures sont alors beaucoup plus étendues. En définitive lorsque $E_2^0 - E_1^0 < 0$, on a soit deux vagues, soit une vague non pure et jamais de vague pure ; au contraire, dans le cas correspondant à nos expériences où $E_2^0 - E_1^0$ est nettement positif, on voit que, lorsque la valeur de $\frac{k^0}{m}$ croît, on passe d'une vague pure d'équation (31) (zone 5) à une vague non pure (zone 4), et enfin à une vague pure d'équation (32) (zone 6) pour des valeurs de $\frac{k^0}{m} > 10^{1,6}$.



$$\frac{k_1^0}{m} = \frac{k_2^0}{m}$$

REGIONS	EQUATIONS
1	VAGUE DOUBLE
2	VAGUE NON PURE D'EQUATION (30)
3	VAGUE NON PURE D'EQUATION $J = \frac{p(1+2q+q')}{(1+p+p')(1+q+q')}$
4	VAGUE NON PURE D'EQUATION $J = \frac{2p(1+q+q')}{(1+p+p')(1+q+q')-p'q}$
5	VAGUE PURE D'EQUATION (31)
6	VAGUE PURE D'EQUATION (32)

Fig. 7. ZONES D'EXISTENCE DES DIVERSES EQUATIONS DE LA COURBE DE REDUCTION DE A

a/ j CONNU A 1% PRES TOUT LE LONG DE LA COURBE

b/ TRANSFORMEES LOGARITHMIQUES CONFONDUES COMPTE TENU DE L'ERREUR ABSOLUE

II.2.2.- A et B solubles, C insoluble :

L'égalité entre transfert de masse (17) et transfert de charge (18) permet d'exprimer C_A^* et C_B^* en fonction de k_1 , k_1' , k_2 , k_2' , m , $|A|$, $|B|$, et C_C^* .

$$\begin{cases} C_A^* = \frac{(1 + p' + q) |A| + p' |B| + p' q' C_C^*}{(1 + p + p') (1 + q) - p' q} \\ C_B^* = \frac{p |A| + (1 + p) |B| + (1 + p) q' C_C^*}{(1 + p + p') (1 + q) - p' q} \end{cases} \quad (33)$$

En tenant compte de l'expression (19) de la densité de courant on obtient :

$$j = \frac{m}{S} \frac{- p (1 + 2 q) |A| - [q (1 + p) - p'] |B| + q' (1 + p + 2 p') C_C^*}{(1 + p + p') (1 + q) - p' q} \quad (34)$$

en conservant les mêmes significations à p , p' , q , q' , $|A|$, $|B|$, et C_C^* .
 j est exprimé en mA/cm² quand les concentrations sont exprimées en moles/l.

Comme nous l'avons dit au paragraphe II.1.2.2° partie, l'étude précise de la forme de la courbe intensité-potentiel n'a pas de sens dans ce cas, et pour obtenir des renseignements sur les paramètres cinétiques et thermodynamiques d'un tel système, nous étudierons la courbe intensité-potentiel obtenue sur l'électrode à goutte de mercure (dans le cas où le composé insoluble se dissout dans le mercure).

II.3.- CONCLUSIONS SUR LES POSSIBILITES DE DETECTION DE L'INTERMEDIAIRE PAR VOLTAMMETRIE

L'étude de la courbe intensité-potentiel d'un système électrochimique à deux électrons donne donc des premières indications sur l'existence d'un schéma consécutif dans le cas où la vague observée est soit une vague double, soit une vague pure d'équation (31) soit encore une vague non pure d'équation (30) ; dans le cas de la vague d'équation (32) au contraire, nous n'avons aucun indice du passage par un intermédiaire.

La nature de la vague permet d'autre part d'obtenir des renseignements sur les caractéristiques cinétiques et thermodynamiques des systèmes élémentaires. Il faut cependant remarquer qu'il existe de très nombreuses causes d'erreurs et de déformation des courbes (adsorption, réactions chimiques, altération de la surface de l'électrode, etc...) et qu'il faut être prudent avant de conclure.

Pratiquement, nous commencerons toujours à étudier les systèmes par voltammétrie, mais il nous faudra ensuite faire appel aux autres méthodes pour confirmer le résultat obtenu et le préciser.

III - ELECTRODE A DISQUE ET A ANNEAU

Comme nous l'avons dit dans la première partie, nous cherchons à mettre en évidence par ampèrométrie sur l'anneau l'intermédiaire susceptible de se former lorsque l'on décrit sur le disque la courbe intensité-potentiel d'un système consécutif.

Lors par exemple de la réduction sur le disque de l'oxydant A en réducteur C avec échange de deux électrons



réaction qui, selon nos hypothèses, peut être décomposée en deux étapes élémentaires



nous détecterons B sur l'anneau par une ampèrométrie effectuée dans des conditions telles que le courant recueilli sur l'anneau soit dû à la seule espèce B (paragraphe II lère partie).

Nous allons tout d'abord préciser la relation de proportionnalité entre la densité de courant j_a^B recueillie sur l'anneau et la concentration de l'intermédiaire C_B^* sur le disque.

Avec LEVICH, on peut admettre que l'intermédiaire B formé sur le disque se comporte pour l'anneau comme s'il était en solution à la concentration C_B^* . Cependant toutes les particules B formées sur le disque n'arrivent pas jusqu'à l'anneau, car une partie d'entre elles diffuse vers le sein de la solution. La fraction N (avec $N < 1$) des particules B qui arrive à l'anneau ne dépend que des caractéristiques géométriques de l'électrode et du régime hydrodynamique. En définitive tout se passe comme si l'on détectait sur l'anneau le composé B présent à la concentration NC_B^* en solution, N restant toutefois assez voisin de l'unité. Ceci étant, les expressions (29) et (34) permettent d'exprimer la densité de courant du composé B sur l'anneau :

$$j_a^B = \mathfrak{G}_m J_{NC_B^*}^B \quad (35)$$

où
$$J^B = \frac{p'(1+q') - q(1+p)}{(1+p+p')(1+q+q') - p'q} \quad \text{si A, B et C sont solubles}$$

$$J^B = \frac{p' - q(1+p)}{(1+p+p')(1+q+q') - p'q} \quad \text{si C est insoluble}$$

Le terme C_B^* peut être obtenu à partir des équations (28) - A, B, C solubles - et (33) - C insoluble -

Il est à noter que le terme J^B dépend de la nature et du potentiel de l'anneau tandis que le terme C_B^* dépend de la nature et du potentiel du disque.

Voyons maintenant les conditions dans lesquelles nous devons nous placer pour que j_a^B soit décelable avec le maximum de sensibilité. Il est nécessaire pour cela :

- que la valeur maximum de C_B^* soit suffisante pour que le courant dû à B soit visible;
- que l'on soit sur le palier de diffusion de B ($J^B = i$) et évidemment que A et C ne soient pas électroactifs sur l'anneau au potentiel choisi.

Nous allons étudier successivement ces conditions en distinguant toujours le cas où les trois composés A, B et C sont solubles de celui où le composé C est insoluble (en particulier le cas où C est un métal).

Remarquons que si C est soluble dans l'électrode, tout se passe comme si les trois composés étaient solubles dans l'électrolyte pour ce qui est de l'étude de C_B^* , mais par contre, le composé C n'étant pas présent en solution, tout se passe comme si C était insoluble pour ce qui est de l'étude du potentiel à fixer sur l'anneau.

Nous supposons ici comme nous l'avons déjà discuté précédemment, que les valeurs de $\frac{k_1^0}{m}$ et $\frac{k_2^0}{m}$ sont voisines. Etant donné qu'il s'agit d'électrodes solides rotatives, les valeurs de ces rapports devront être prises entre 10^{-3} et 10^6 (remarque § II.1.1. - 2ème partie). En résumé :

$$10^{-3} \leq \frac{k_1^0}{m} \leq 10^6 \quad \text{et} \quad 10^{-2} \leq \frac{k_1^0/m}{k_2^0/m} \leq 10^2$$

D'autre part nous prendrons toujours $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$.

III.1.- ETUDE DE C_B^*

III.1.1.- A, B et C sont solubles dans l'électrolyte ou dans l'électrode :

Nous considérons la réduction de l'oxydant A seul en solution à la concentration C_o .

L'expression (28) de C_B^* s'écrit dans ce cas :

$$\frac{C_B^*}{C_o} = \frac{p (1 + q')}{(1 + p + p') (1 + q + q') - p'q} \quad (36)$$

Lorsque le potentiel du disque décroît, $\frac{C_B^*}{C_o}$ croît depuis la valeur 0, passe par un maximum pour la valeur du potentiel pour laquelle $\frac{d(C_B^*/C_o)}{dE}$ est nul, puis tend à nouveau vers 0 (annexe calcul III).

L'étude de la variation de la fonction $\frac{C_B^*}{C_o}$ en fonction du potentiel du disque pour des valeurs données de $\frac{k_1^o}{m}$, $\frac{k_2^o}{m}$ et $E_2^o - E_1^o$ a été faite à l'ordinateur IBM 7040. Sur la figure 8, nous avons tracé pour des valeurs données de $\frac{k_1^o}{m}$, $\frac{k_2^o}{m}$ et $E_2^o - E_1^o$, la courbe $\frac{C_B^*}{C_o} = f(E - E_1^o)$.

Cette courbe, qui donne l'allure de la courbe due à B obtenue sur l'anneau lorsque l'on décrit la courbe de réduction de A sur le disque, a la forme d'un pic.

Pour que ce pic soit visible, il est nécessaire que la valeur de son maximum, c'est-à-dire que la valeur maximum de la densité de courant due à B, soit supérieure à la densité de courant résiduel :

$$\left| j_a^B \right|_{\max} \gg \left| j_r \right|$$

$$\left| N \mathcal{G}_m J_B^B C_B^* \right| \gg \left| \mathcal{G}_m C_r \right| \quad \text{où } C_r \text{ est la concentration}$$

des autres espèces électroactives à ce potentiel susceptibles d'être présentes en solution (impuretés, A, C, etc...).

Etant donné que nous nous plaçons sur le palier de diffusion de B, soit que $J_B = 1$, on obtient :

$$N C_B^* \gg Cr$$

N étant voisin de 1, cette inégalité devient :

$$C_B^* \gg C_r$$

soit :

$$\frac{C_B^*}{C_o} \gg \frac{C_r}{C_o}$$

En admettant que la concentration des impuretés est de l'ordre de $10^{-6}M$ et pour $C_o = 10^{-2}M$, on obtient :

$$\frac{C_B^*}{C_o} \gg 10^{-4}$$

Soit :

$$\boxed{\frac{C_B^*}{C_o} \geq 10^{-3}}$$

Pour que B soit détectable sur l'anneau en effectuant une ampérométrie à un potentiel convenablement choisi, il faut donc que

$$\left(\frac{C_B^*}{C_o}\right)_{\max} \geq 10^{-3} \quad \text{si } C_o = 10^{-2} \text{ moles/l}$$

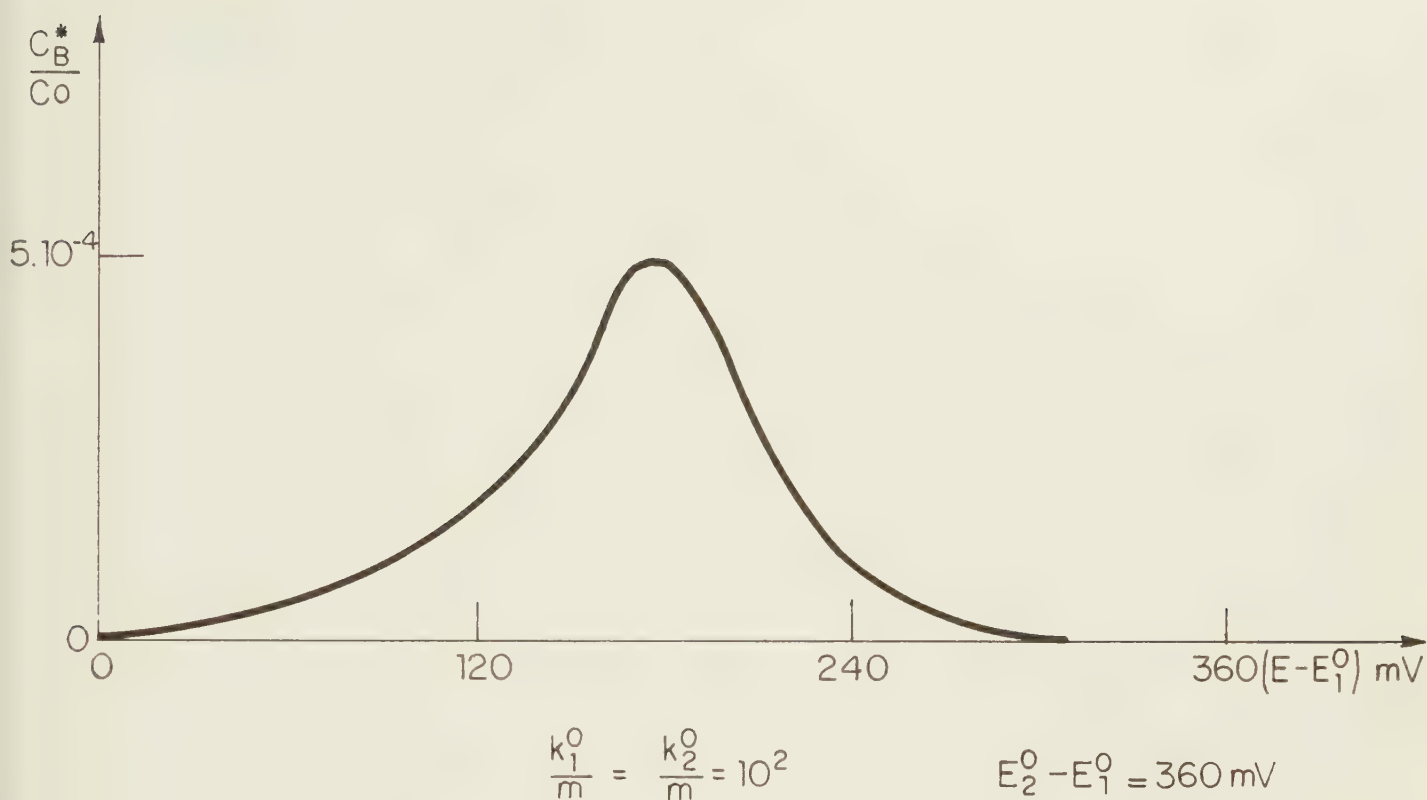
Nous avons tracé sur la figure 9 les courbes $\log \left(\frac{C_B^*}{C_o}\right)_{\max} = f(E_2^\circ - E_1^\circ)$, pour diverses valeurs de $\frac{k_1^\circ}{m}$, $\frac{k_2^\circ}{m}$ (voir annexe calcul III). Nous voyons que

- lorsque la différence des potentiels normaux $E_2^\circ - E_1^\circ$ croît, $\left(\frac{C_B^*}{C_o}\right)_{\max}$ décroît.

En particulier pour $C_o = 10^{-2} M$, $\left(\frac{C_B^*}{C_o}\right)_{\max}$ n'aura jamais une valeur suffisante

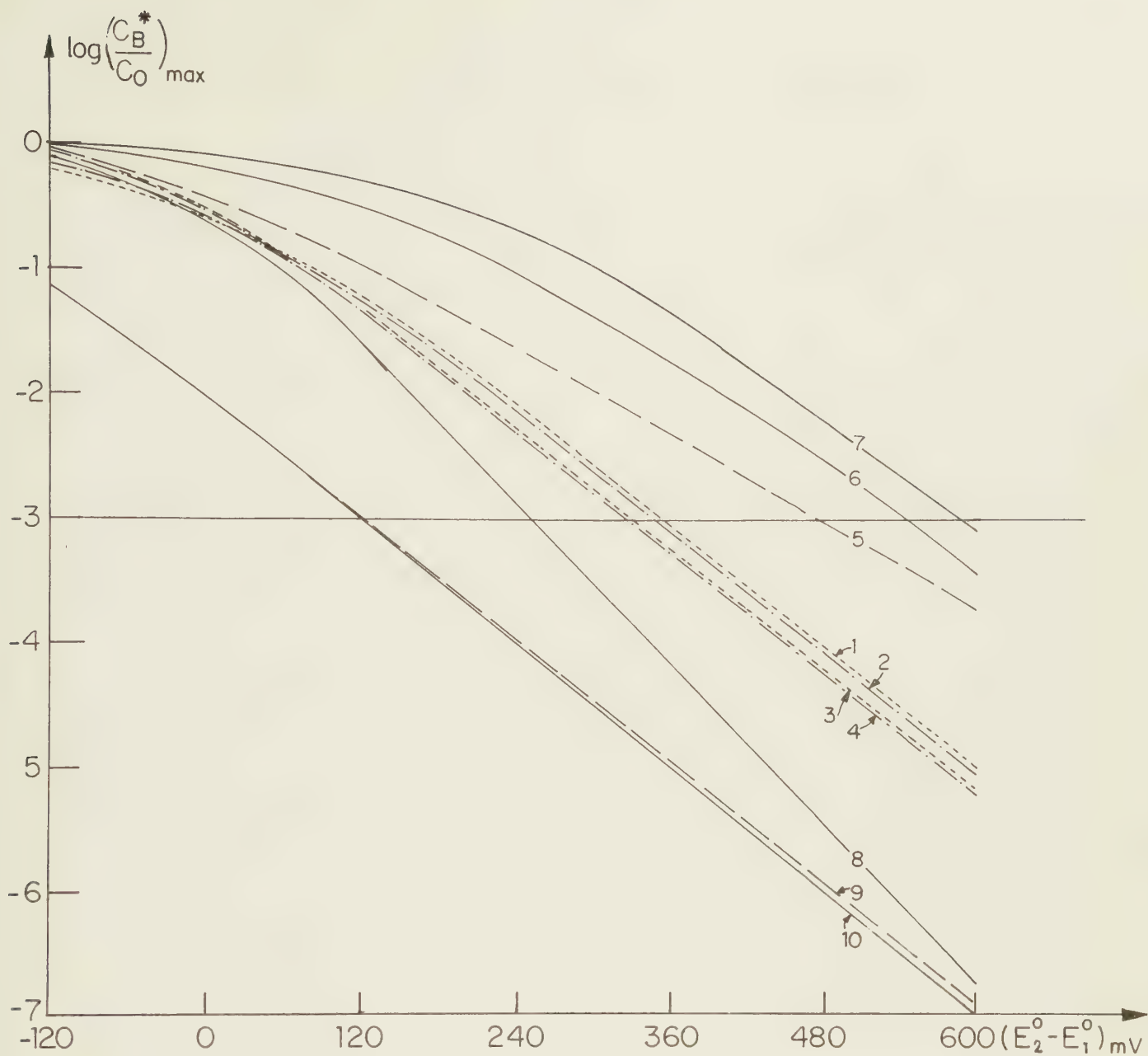
pour que B puisse être décelé ampérométriquement lorsque $E_2^\circ - E_1^\circ$ devient supérieur à 600 mV ;

- au contraire, lorsque la différence des potentiels normaux diminue, $\left(\frac{C_B^*}{C_o}\right)_{\max}$ tend vers 1 et nous retrouvons le cas des deux vagues séparées où B se formera quantitativement ;



A, B, C Solubles

Fig.8. CONCENTRATION AU NIVEAU DU DISQUE DE L'INTERMEDIAIRE FORME LORS DE LA REDUCTION DE A SEUL EN SOLUTION, EN FONCTION DU POTENTIEL DU DISQUE .



COURBES 1 $\frac{k_1^0}{m} = \frac{k_2^0}{m} = 10^{-3}$ et 10^{-2}

2 $\frac{k_1^0}{m} = \frac{k_2^0}{m} = 1$

3 $\frac{k_1^0}{m} = \frac{k_2^0}{m} = 10$

4 $\frac{k_1^0}{m} = \frac{k_2^0}{m} = 10^2$

5 $\frac{k_1^0}{m} = 10^2$ $\frac{k_2^0}{m} = 1$

COURBES 6 $\frac{k_1^0}{m} = 10$ $\frac{k_2^0}{m} = 10^{-1}$

7 $\frac{k_1^0}{m} = 1$ $\frac{k_2^0}{m} = 10^{-2}$

8 $\frac{k_1^0}{m} = 1$ $\frac{k_2^0}{m} = 10^2$

9 $\frac{k_1^0}{m} = 10^{-2}$ $\frac{k_2^0}{m} = 1$

10 $\frac{k_1^0}{m} = 10^{-3}$ $\frac{k_2^0}{m} = 10^{-1}$

A, B, C SOLUBLES

Fig. 9. CONCENTRATION MAXIMUM DE L'INTERMEDIAIRE B AU NIVEAU DU DISQUE LORS DE LA REDUCTION DE A

- pour une même vitesse de la première réaction, plus la deuxième réaction est rapide, plus $\left(\frac{C_B^*}{C_O} \right)_{\max}$ sera petit ;
- pour une même vitesse de la deuxième réaction, plus la première réaction est rapide, plus $\left(\frac{C_B^*}{C_O} \right)_{\max}$ sera grand ;
- si les vitesses des deux réactions élémentaires sont égales, quelle que soit la valeur de cette vitesse commune, $\left(\frac{C_B^*}{C_O} \right)_{\max}$ aura sensiblement la même valeur. Dans ces conditions, pour $C_O = 10^{-2}$ M, B ne sera pas visible ampèrométriquement sur l'anneau lorsque $E_2^\circ - E_1^\circ$ devient supérieur à 360 mV. Pour les systèmes consécutifs succession de deux systèmes simples que nous étudions, nous serons à peu près dans ces conditions.

On voit donc que la valeur de C_B^* limite de façon importante les possibilités de détection de B par ampèrométrie sur l'anneau lors de la réduction de A sur le disque.

Remarque : Dans le cas où C, seul présent en solution, serait oxydé en A sur le disque, toute l'étude précédente pourrait être transposée en changeant $\frac{k_1^\circ}{m}$ en $\frac{k_2^\circ}{m}$ et vice versa, et $\frac{E - E_1^\circ}{120}$ en $\frac{E_2^\circ - E_1^\circ}{120} - \frac{E - E_1^\circ}{120}$, et les conclusions sur les limitations apportées par la valeur de C_B^* sur les possibilités de détection de B par ampèrométrie sur l'anneau sont les mêmes que dans le cas précédent.

III.1.2.- A et B solubles, C insoluble :

En particulier C est un métal, constituant l'électrode disque.

Nous considèrerons successivement l'oxydation d'une électrode de C dans une solution ne contenant pas A, puis la réduction de A, présent à la concentration C_O dans la solution, sur une électrode de C (par exemple la réduction des ions Cu^{2+} sur du cuivre).

Avant d'aborder l'étude des possibilités de détection de B par ampèrométrie sur l'anneau, nous remarquerons bien que dans les expressions (34) de la densité de courant sur le disque et (33) de la concentration de B au niveau du disque, les paramètres qui interviennent sont relatifs au métal C, tandis que dans le terme J_B de

l'expression (35) de la densité de courant recueillie sur l'anneau, ils sont relatifs au métal constituant l'anneau (platine la plupart du temps).

Considérons tout d'abord l'oxydation de l'électrode de métal C dans une solution ne contenant pas A.

Oxydation de C dans une solution ne contenant pas A .

L'expression (33) de C_B^* s'écrit dans ce cas :

$$\frac{C_B^*}{C_C^*} = \frac{(1 + p) q'}{(1 + p + p') (1 + q) - p' q} \quad (37)$$

Pour des potentiels suffisamment négatifs, $\frac{C_B^*}{C_C^*}$ est évidemment pratiquement nul puisqu'on n'oxyde pas le métal C. Lorsqu'on fait croître le potentiel E, $\frac{C_B^*}{C_C^*}$ augmente de 0 jusqu'à une valeur limite $\frac{k_2^0}{k_1^0} \cdot 10^{(E_1^0 - E_2^0)/120}$ lorsque E est suffisamment positif. Mais au cours de cette croissance $\frac{C_B^*}{C_C^*}$ peut passer ou non par un maximum suivant les valeurs de $\frac{k_1^0}{m}$, $\frac{k_2^0}{m}$ et $E_2^0 - E_1^0$ (annexe calcul IV).

Sur la figure 10 nous avons représenté ces deux formes caractéristiques de la courbe $\log \left(\frac{C_B^*}{C_C^*} \right) = f(E - E_1^0)$.

Ces courbes, qui donnent l'allure de la courbe due à B obtenue sur l'anneau lorsque l'on décrit la courbe d'oxydation de C sur le disque, ont la forme d'un pic ou d'une courbe sans cesse croissante. Comme dans le cas où les trois composés sont solubles, ce pic ne sera visible que si :

$$C_B^* \gg C_r$$

soit, pour une valeur de C_r de l'ordre de 10^{-6} moles/l, B ne sera détectable par ampérométrie sur l'anneau que si

$$(C_B^*)_{\max} \geq 10^{-5} \text{ moles/l}$$

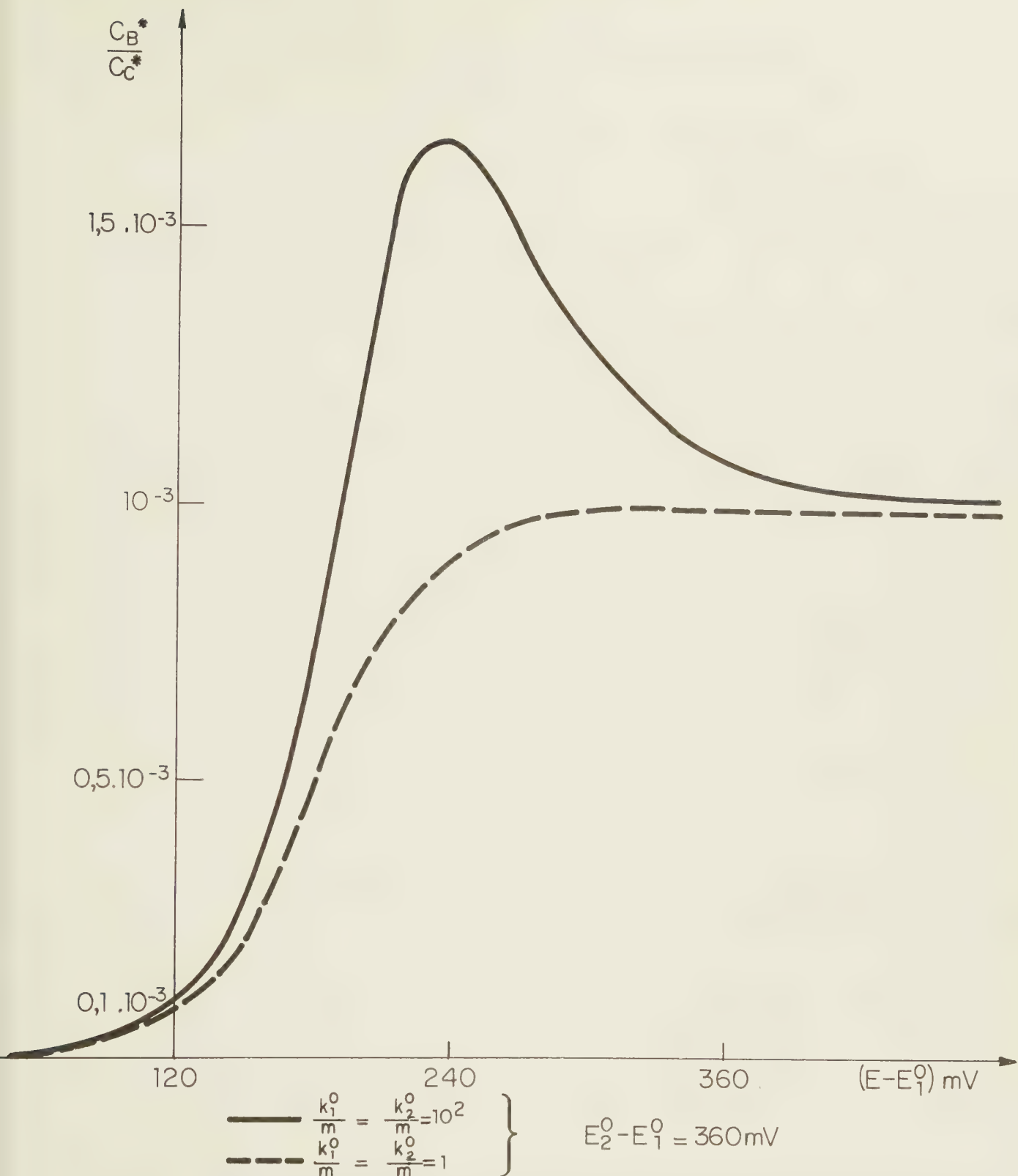


Fig.10. CONCENTRATION AU NIVEAU DU DISQUE DE L'INTERMEDIAIRE FORME LORS DE L'OXYDATION DE C SOLIDE DANS UNE SOLUTION NE CONTENANT PAS A , EN FONCTION DU POTENTIEL DU DISQUE.

Nous avons tracé sur la figure 11 les courbes $\log \left(\frac{C_B^*}{C_C^*} \right)_{\max} = f(E_2^\circ - E_1^\circ)$, pour diverses valeurs de $\frac{k_1^\circ}{m}$ et $\frac{k_2^\circ}{m}$ (voir annexe calcul IV).

On voit (annexe calcul IV), que c'est pour $\frac{k_1^\circ}{m} \leq 1$ que $\frac{C_B^*}{C_C^*}$ est une fonction monotone croissante qui tend vers $\frac{k_2^\circ}{k_1^\circ} \cdot 10^{(E_1^\circ - E_2^\circ)/120}$.

Si on conçoit qu'il existe une valeur limite de $\frac{k_1^\circ}{m}$ au-dessous de laquelle il n'y a pas de maximum de $\frac{C_B^*}{C_C^*}$, la valeur particulière $\frac{k_1^\circ}{m} = 1$ semble tout à fait arbitraire. Il nous semble que cette valeur provient du fait que nous avons admis que $C_C^* = 1$; en fait le dépôt de C sur le métal ne se fait pas nécessairement de façon uniforme si bien que C_C^* ne doit pas avoir une valeur rigoureusement constante et donc tout ce que nous avons dit sur le cas où C est insoluble n'est qu'approximatif. Nous avons malgré tout étudié l'expression (33) de C_B^* car elle permet de rendre compte qualitativement des résultats expérimentaux, en particulier du fait que la courbe obtenue sur l'anneau tend vers une limite finie et non pas vers 0 lorsque le potentiel du disque croît.

Etant donné qu'expérimentalement nous sommes limités, lorsque nous oxydons l'électrode de métal C, à une certaine densité de courant de l'ordre de 50 mA/cm^2 , sur la figure 11 nous avons porté

pour $\frac{k_1^\circ}{m} > 1$, la valeur de $\log \left(\frac{C_B^*}{C_C^*} \right)_{\max}$ si au potentiel correspondant la densité de courant sur le disque est inférieure à 50 mA/cm^2 , sinon
comme pour $\frac{k_1^\circ}{m} \leq 1$, la valeur de $\log \left(\frac{C_B^*}{C_C^*} \right)$ lorsque la densité de courant sur le disque est égale à 50 mA/cm^2 .

Nous voyons que

- lorsque la différence des potentiels normaux croît, $\frac{C_B^*}{C_C^*}$ décroît ;
- pour une même valeur de $\frac{k_2^\circ}{m}$ (c'est-à-dire de la vitesse d'oxydation de C en B), plus $\frac{k_1^\circ}{m}$ est grand (c'est-à-dire plus la vitesse d'oxydation de B en A est grande), plus la valeur maximum de $\frac{C_B^*}{C_C^*}$ est faible ;

- au contraire, pour une même valeur de $\frac{k_1^\circ}{m}$, plus $\frac{k_2^\circ}{m}$ est grand, plus la valeur maximum de $\frac{C_B^*}{C_C^*}$ est grande ;

- si les vitesses des deux réactions élémentaires sont égales, quelle que soit la valeur de cette vitesse commune, $\left(\frac{C_B^*}{C_C^*}\right)_{\max}$ aura des valeurs pas très différentes.

Dans ces conditions, B ne sera visible ampèrométriquement sur l'anneau que pour $E_2^\circ - E_1^\circ$ inférieur à 600 mV (pour A, B, C solubles c'était pour $E_2^\circ - E_1^\circ$ inférieur à 360 mV).

En définitive, c'est donc dans un plus grand nombre de cas que lorsque les trois composés sont solubles que la valeur de $\left(\frac{C_B^*}{C_C^*}\right)_{\max}$ sera suffisamment grande pour que B soit décelable par ampèrométrie. En particulier, si les deux réactions élémentaires ont des vitesses voisines, nous ne serons pas gênés par la valeur de $\left(\frac{C_B^*}{C_C^*}\right)_{\max}$ tant que la différence des potentiels normaux restera inférieure à 500 mV.

Réduction de A sur électrode de C :

A est présent en solution à la concentration C_o .

L'expression (33) de C_B^* s'écrit dans ce cas :

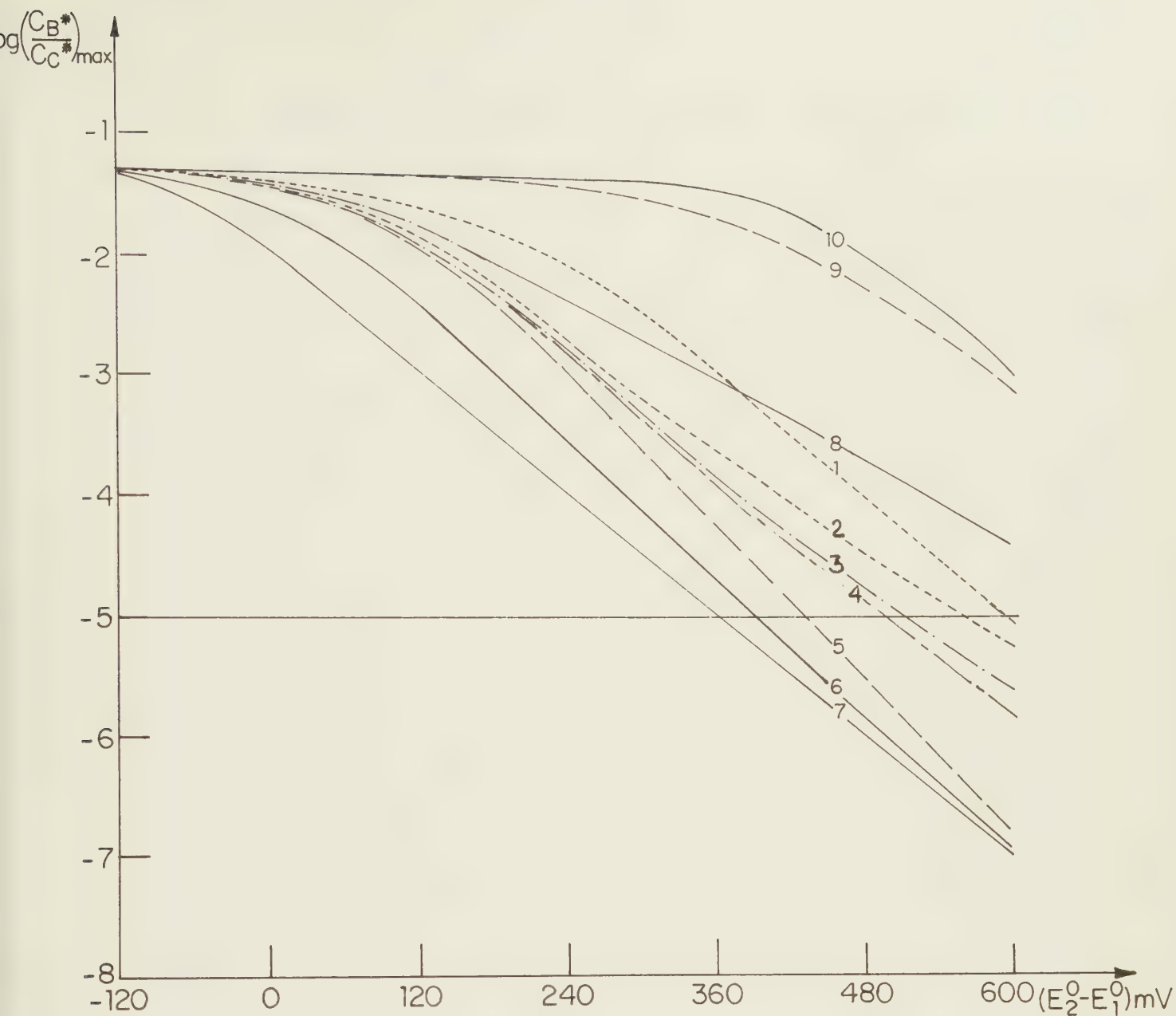
$$C_B^* = \frac{p C_o + (1 + p) q' C_C^*}{(1 + p + p') (1 + q) - p' q} \quad (38)$$

Lorsque le potentiel du disque diminue, C_B^* croît depuis la valeur

$\left(\frac{k_2^\circ}{k_1^\circ} \cdot 10^{(E_1^\circ - E_2^\circ)/120} \cdot C_C^*\right)$, passe par un maximum pour la valeur du potentiel

pour laquelle $\frac{dC_B^*}{dE}$ est nul puis décroît jusqu'à la valeur 0 (annexe calcul V).

Cependant l'expression de C_B^* et l'expression donnant la valeur du potentiel pour laquelle C_B^* est maximum (annexe calcul V), font intervenir le terme C_C^* . Ce terme, que l'on admet en général égal à l'unité, semble en fait, comme nous venons de le dire, avoir une valeur variable. Nous ne pouvons donc pas dans ce cas étudier la variation de C_B^* en fonction du potentiel du disque.



COURBES 1 $\frac{k_2^0}{m} = \frac{k_1^0}{m} = 10^{-3}$ ou 10^{-2}

2 $\frac{k_1^0}{m} = \frac{k_2^0}{m} = 10$

3 $\frac{k_1^0}{m} = \frac{k_2^0}{m} = 10^2$

4 $\frac{k_1^0}{m} = \frac{k_2^0}{m} = 10^4$

COURBES 5 $\frac{k_1^0}{m} = 10^2$

6 $\frac{k_1^0}{m} = 10$

7 $\frac{k_1^0}{m} = 1$

8 $\frac{k_1^0}{m} = 1$

9 $\frac{k_1^0}{m} = 10^{-2}$

10 $\frac{k_1^0}{m} = 10^{-3}$

$\frac{k_2^0}{m} = 1$

$\frac{k_2^0}{m} = 10^{-1}$

$\frac{k_2^0}{m} = 10^{-2}$

$\frac{k_2^0}{m} = 10^2$

$\frac{k_2^0}{m} = 1$

$\frac{k_2^0}{m} = 10^{-1}$

A, B SOLUBLES

C INSOLUBLE

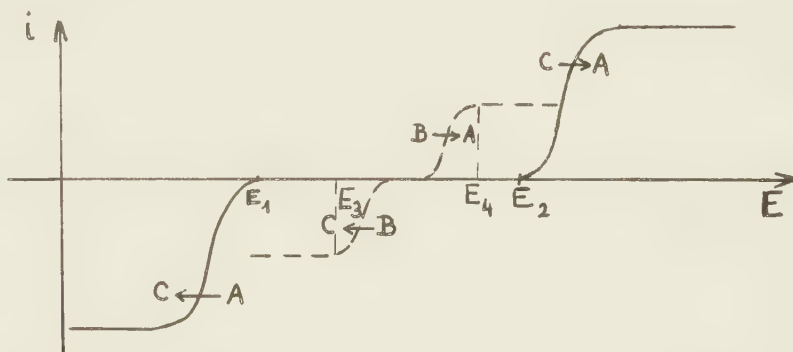
Fig.11. CONCENTRATION MAXIMUM DE L'INTERMEDIAIRE B AU NIVEAU DU DISQUE LORS DE L'OXYDATION DU DISQUE DE C.

III.2.- CHOIX DU POTENTIEL FIXE SUR L'ANNEAU POUR EFFECTUER L'AMPEROMETRIE

Nous venons de voir les limitations apportées par la valeur de $(C_B^*)_{\max}$ à la détection de B par ampèrométrie. Il reste le problème du choix du potentiel E_a où effectuer cette ampèrométrie pour éviter les interférences de A et C et pour détecter B avec le maximum de sensibilité. Pour faire ce choix nous utiliserons des potentiels caractéristiques que nous allons définir maintenant.

Potentiels caractéristiques :

Si les trois composés A, B et C sont solubles dans l'électrolyte, leurs courbes de polarisation sur l'anneau sont représentées ci-dessous (et sur la figure 12 a).



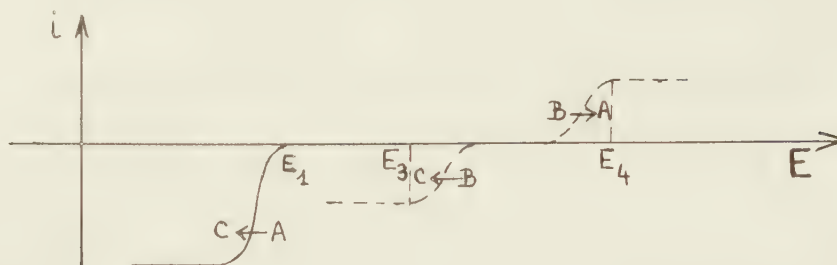
Rappelons que le potentiel d'électroactivité de A à la concentration $|A|$ est le potentiel pour lequel la densité de courant due à A atteint la valeur de la densité de courant résiduelle.

Nous appellerons :

- E_1 , le potentiel d'électroactivité sur l'anneau de A à la concentration C_0 en solution;
- E_2 , le potentiel d'électroactivité sur l'anneau de C à la même concentration C_0 ;
- E_3 , le potentiel de la courbe de réduction B pour lequel la densité de courant atteint 99 % de sa valeur limite;
- E_4 , le potentiel de la courbe d'oxydation de B pour lequel la densité de courant atteint 99 % de sa valeur limite.

Dans le cas où le composé C est un métal insoluble constituant le disque ou encore est soluble non dans l'électrolyte mais dans l'électrode, il ne pourra évidemment pas diffuser vers l'anneau, et les courbes de polarisation sur l'anneau

sont représentées ci-dessous (et sur la figure 12 b).



Les potentiels caractéristiques E_1 , E_3 , E_4 sont définis de la même façon que dans le cas des trois composés solubles. Pour définir E_1 nous avons considéré une solution 10^{-2} M de A, ce qui constitue une limite très supérieure de la concentration que l'on peut obtenir en solution lors de l'oxydation du disque constitué du métal C.

Les expressions de E_1 , E_2 , E_3 et E_4 dans le cas où les trois composés sont solubles, et celles de E_1 , E_3 et E_4 dans le cas où C est insoluble, sont aisément déterminées à partir des équations (29) et (34) et elles sont données dans les annexes calcul VI et VII.

Etudions maintenant les conditions que doivent remplir ces potentiels caractéristiques pour que B soit décelable par ampèrométrie sur l'anneau avec le maximum de sensibilité.

III.2.1.- A, B et C sont solubles dans l'électrolyte :

D'après la figure 12 a, on voit que :

- A et C ne seront pas électroactifs sur l'anneau

si l'on a $E_1 < E_a < E_2$.

Ceci ne sera possible que si $E_1 < E_2$.

Sur la figure 13 nous avons tracé les courbes $E_1 = f(E_2^\circ - E_1^\circ)$ et $E_2 = f(E_2^\circ - E_1^\circ)$ (calculées à l'ordinateur IBM 7040) pour diverses valeurs de $\frac{k_1^\circ}{m}$ et $\frac{k_2^\circ}{m}$, en nous limitant à $E_2^\circ - E_1^\circ = 600$ mV (puisque nous venons de voir qu'au-delà de cette valeur $\left(\frac{C_B^*}{C_O}\right)_{\max}$ est trop petit pour que B soit détectable).

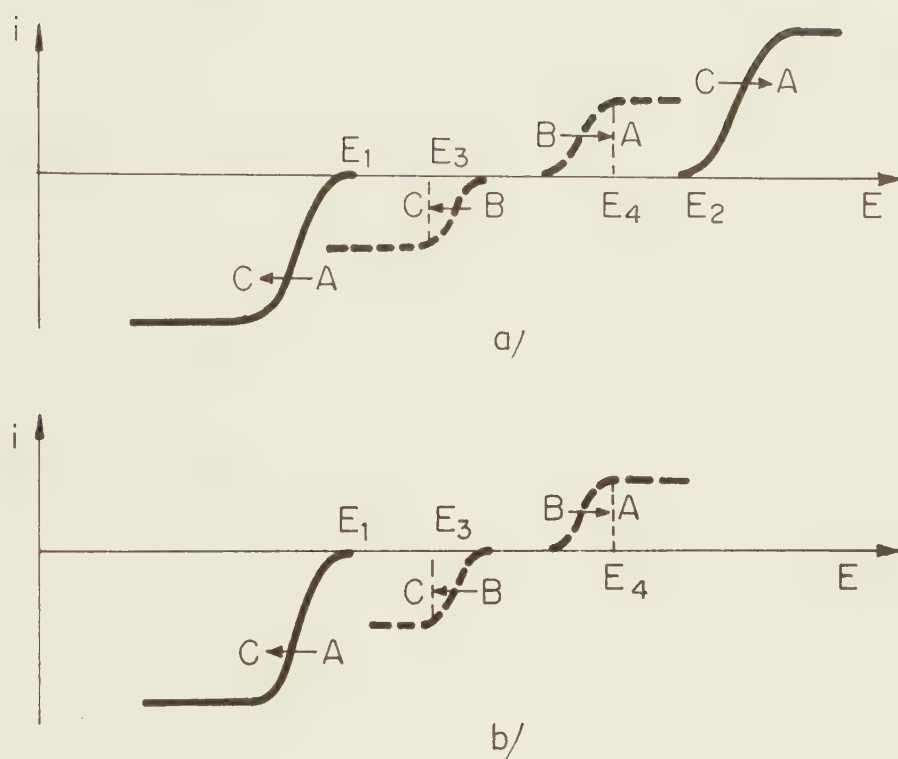


Fig.12. POTENTIELS CARACTERISTIQUES

a/ les 3 composés A,B et C sont solubles dans l'électrolyte

b/ C est insoluble dans l'électrolyte

D'après ces courbes nous voyons que

- . la condition $E_1 < E_2$ est d'autant plus facilement réalisée que $E_2^\circ - E_1^\circ$ est grand;
- . pour des réactions élémentaires non lentes, soit pour $\frac{k_1^\circ}{m}$ et $\frac{k_2^\circ}{m} > 10^{-2}$ cette condition n'est jamais réalisée.

Ces conclusions, qui ont d'ailleurs été confirmées par une étude analytique, laissent donc très peu de possibilités de détection de B par ampérométrie sur l'anneau.

- A et C n'étant pas électroactifs sur l'anneau, B sera électroactif si l'on a

soit $E_1 < E_a < E_3$ B sera alors décelé par réduction en C

soit $E_4 < E_a < E_2$ B sera alors décelé par oxydation en A

Pour cela il faut et il suffit que l'une au moins des conditions suivantes soit réalisée :

$$E_1 < E_3 < E_2$$

ou

$$E_1 < E_4 < E_2$$

Il convient donc d'étudier les conditions $E_1 < E_3$, $E_3 < E_2$, $E_1 < E_4$ et $E_4 < E_2$.

Sur la figure 13, nous avons aussi tracé les courbes E_3 et $E_4 = f(E_2^\circ - E_1^\circ)$ calculées à l'ordinateur IBM 7040.

D'après ces courbes nous voyons que

- . la condition $E_1 < E_3$ n'est, dans les limites que nous avons fixées pour les valeurs des constantes de vitesse, jamais réalisée. Il ne sera donc jamais possible de détecter B par réduction en C;
 - . la condition $E_1 < E_4$ est réalisée pourvu que $\frac{k_1^\circ}{m}$ reste inférieur à 1 mais par contre la condition $E_4 < E_2$ n'est jamais réalisée dans les limites que nous avons fixées pour les valeurs des constantes de vitesse. Il ne sera donc jamais possible de détecter B par oxydation en A.
- .../ ...

Ces résultats ont été confirmés par une étude analytique directe.

Remarque : Dans le cas où C, seul présent en solution, serait oxydé en A sur l'électrode, le choix du potentiel fixé sur l'anneau serait évidemment identique.

En conclusion dans le cas où les trois composés A, B et C sont solubles, on ne pourra jamais déceler B par ampérométrie sur l'anneau.

III.2.2.- A et B solubles, C insoluble ou soluble dans l'électrode :

Oxydation de C dans une solution ne contenant pas A :

D'après la figure 12 b on voit que :

- A ne sera pas électroactif sur l'anneau si $E_a > E_1$.

Sur la figure 14, nous avons tracé les courbes $E_1 = f(E_2^\circ - E_1^\circ)$ pour diverses valeurs de $\frac{k_1^\circ}{m}$ et $\frac{k_2^\circ}{m}$.

- A n'étant pas électroactif sur l'anneau, B sera électroactif si l'on a :

soit $E_1 < E_a < E_3$ B sera alors décelé par réduction en C

soit $E_a \begin{cases} > E_4 \\ > E_1 \end{cases}$ B sera alors décelé par oxydation en A

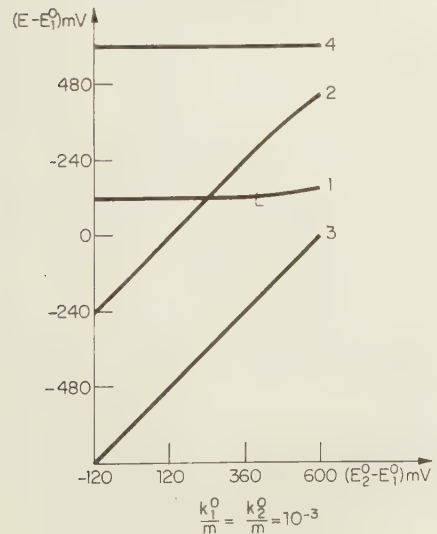
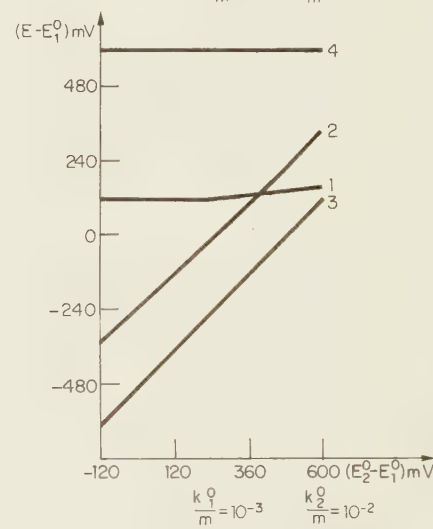
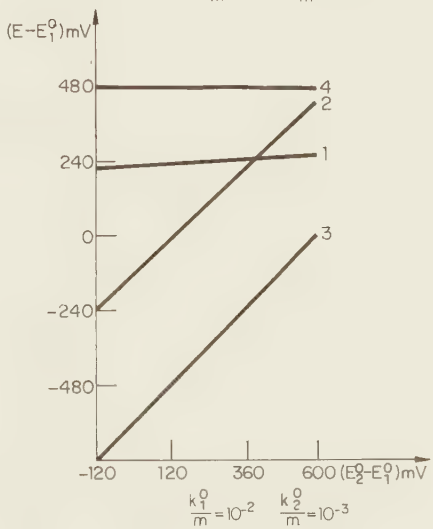
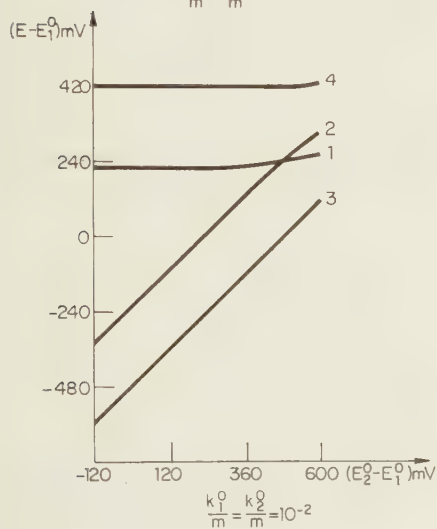
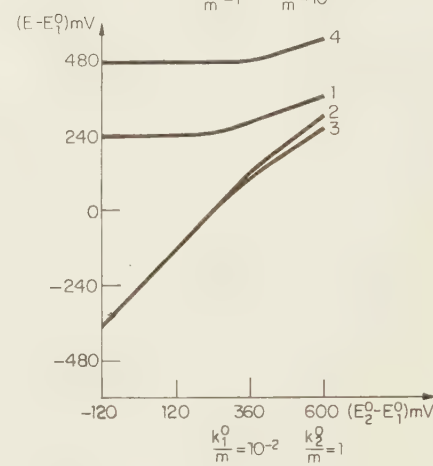
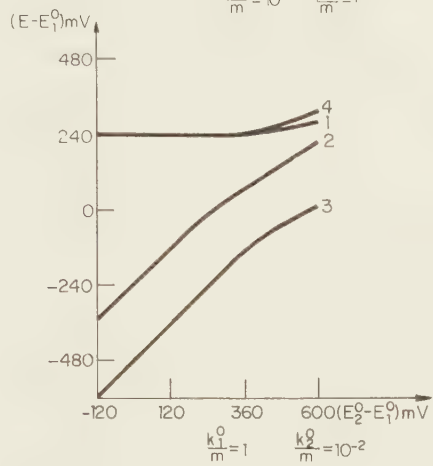
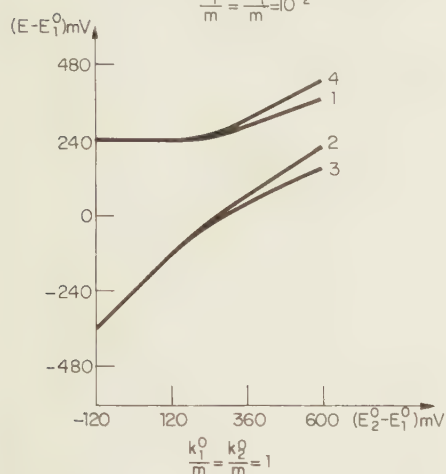
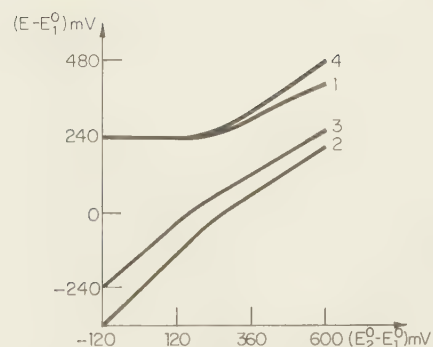
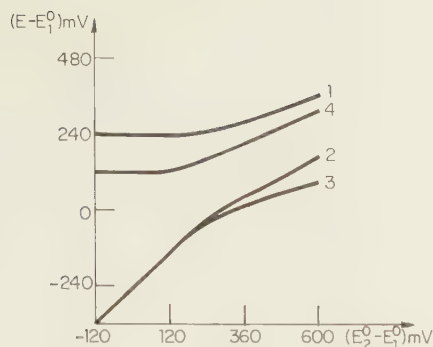
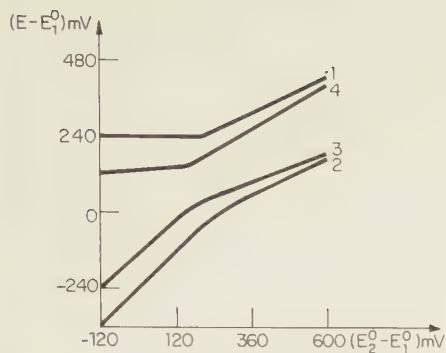
Pour cela il faut et il suffit que l'une au moins des conditions suivantes soit réalisée :

$$E_1 < E_3$$

ou E_1 et $E_4 <$ potentiel mur du solvant.

Sur la figure 14, nous avons aussi tracé les courbes E_3 et $E_4 = f(E_2^\circ - E_1^\circ)$ pour diverses valeurs de $\frac{k_1^\circ}{m}$ et $\frac{k_2^\circ}{m}$. D'après ces courbes nous voyons que

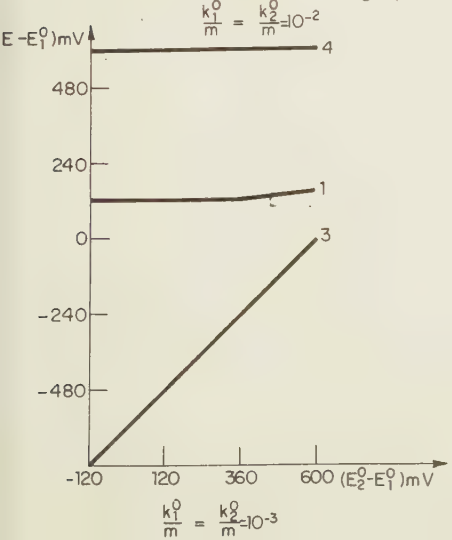
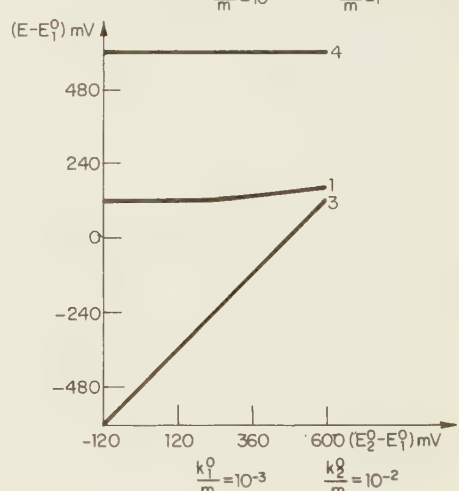
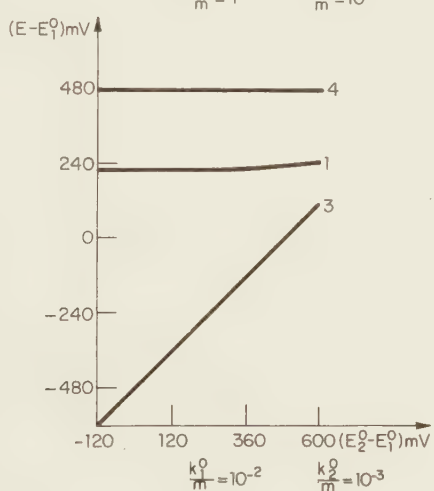
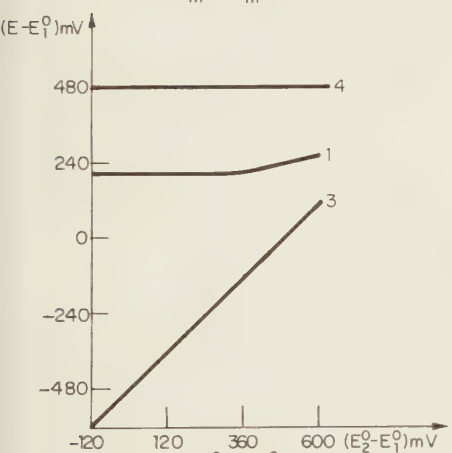
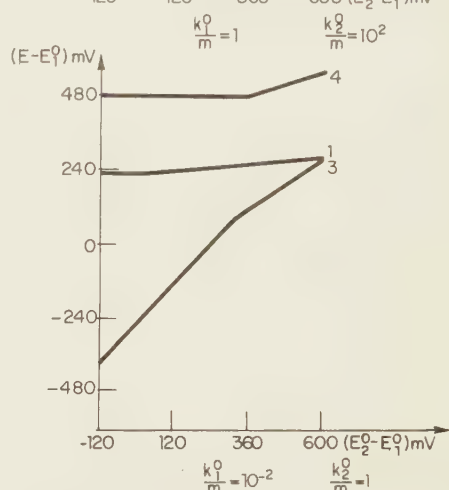
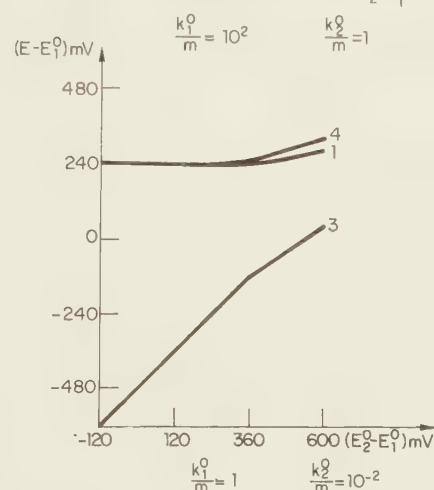
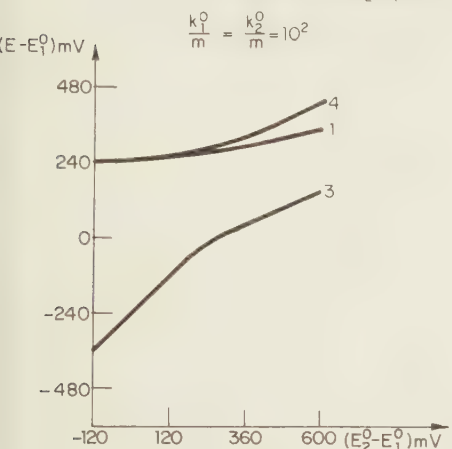
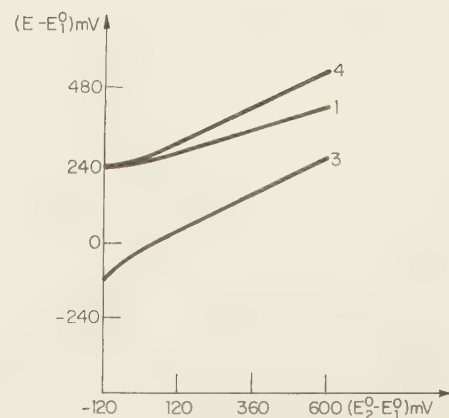
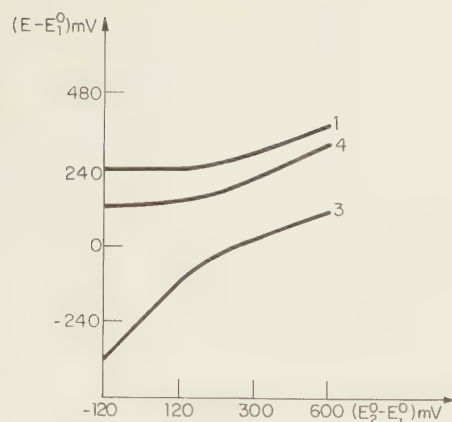
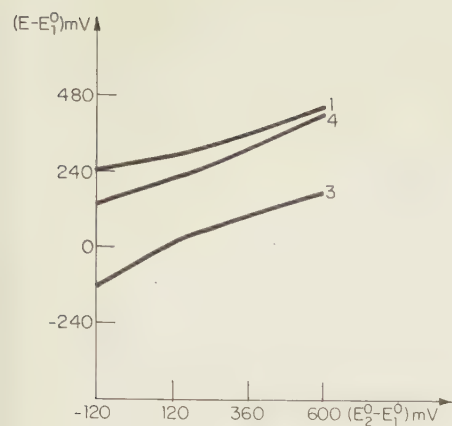
. la condition $E_1 < E_3$ n'est, dans les limites que nous avons fixées pour les constantes de vitesse, jamais réalisée. Il ne sera donc jamais possible de détecter B par réduction en C ;



- COURBES 1 $E_1-E_1^0 = f(E_2^0-E_1^0)$
 2 $E_2-E_1^0 = f(E_2^0-E_1^0)$
 3 $E_3-E_1^0 = f(E_2^0-E_1^0)$
 4 $E_4-E_1^0 = f(E_2^0-E_1^0)$

A, B et C SOLUBLES DANS L'ELECTROLYTE

Fig.13. POTENTIELS CARACTERISTIQUES



COURBES 1 $E_1 - E_1^0 = f(E_2^0 - E_1^0)$
 3 $E_3 - E_1^0 = f(E_2^0 - E_1^0)$
 4 $E_4 - E_1^0 = f(E_2^0 - E_1^0)$

A, B, SOLUBLES, C INSOLUBLE DANS L'ELECTROLYTE

Fig.14. POTENTIELS CARACTERISTIQUES

par contre pour détecter B par oxydation en A, il suffira de fixer le potentiel de l'anneau à une valeur supérieure à E_1 et E_4 et inférieure au mur d'oxydation du solvant.

Etant donnée (voir figure 14) la valeur maximum que nous avons obtenue pour E_1 et E_4 ($E_{\max} = E_1^\circ + 600 \text{ mV}$), il semble que dans un grand nombre de cas on pourra fixer le potentiel à une valeur supérieure à E_1 et E_4 et inférieure au mur du solvant.

En conclusion, dans le cas où la première condition $(C_B^*)_{\max} > 10^{-5}$ est réalisée, le choix du potentiel fixé sur l'anneau n'apporte pas de restriction supplémentaire, et il sera possible de détecter B par oxydation en A.

Réduction de A sur électrode de C :

Le choix du potentiel E_a de l'anneau est évidemment tout à fait analogue à celui que l'on effectue dans le cas de l'oxydation du métal C. Il suffira donc de se placer à un potentiel E_a $\left. \begin{array}{l} > E_4 \\ > E_1 \end{array} \right\}$ pour pouvoir déceler B par oxydation en A.

III.3.- CONCLUSION SUR LES POSSIBILITES DE DETECTION DE B SUR L'ANNEAU

Lorsque les trois composés A, B et C sont solubles dans l'électrolyte, même si la valeur de $(C_B^*)_{\max}$ est suffisamment grande, les interférences rendront impossible la détection de B par ampérométrie sur l'anneau.

Dans le cas où le composé C est insoluble, les interférences sont supprimées et, pour autant que la valeur de $(C_B^*)_{\max}$ soit suffisante, il sera possible de déceler B par oxydation en A sur l'anneau. En admettant que les vitesses des deux réactions élémentaires sont égales, ce sera en gros possible lorsque $E_2^\circ - E_1^\circ < 500 \text{ mV}$.

Le cas où C sera insoluble dans l'électrolyte mais soluble dans l'électrode est analogue, mais il n'est cependant pas possible de le réaliser expérimentalement (impossibilité d'utiliser le mercure pour réaliser le disque).

IV - ELECTROLYSE A POTENTIEL CONTROLE

On va ici s'efforcer de suivre en fonction du temps la concentration de l'intermédiaire B passant dans l'électrolyte. Comme nous allons le démontrer, la valeur de C_B , concentration de B en solution en fonction du temps d'électrolyse, passe par un maximum ; nous chercherons à discuter dans quelles conditions cette valeur $C_{B \text{ max}}$ est suffisante pour que B soit décelable. Nous verrons ensuite, comme dans le cas de l'électrode à disque et à anneau, quelles sont les conditions restrictives que nous impose l'emploi d'une méthode électrochimique de détection.

Comme nous l'avons vu (paragraphe I.2.4.2ème partie), la réaction de dismutation de l'espèce intermédiaire $2 B \rightleftharpoons A + C$, va intervenir ici.

Dans un premier temps nous n'en tiendrons pas compte, et nous établirons dans ces conditions l'expression de la concentration de l'intermédiaire obtenu en solution en fonction du temps. Nous discuterons ensuite de l'influence de cette réaction en envisageant notamment les moyens de la mettre en évidence.

IV.1.- ETUDE DE C_B EN NEGLIGEANT LA DISMUTATION

IV.1.1.- A, B et C sont solubles dans l'électrolyte ou dans l'électrode

Pour obtenir l'expression des concentrations des 3 composés A, B et C en fonction du temps, la réaction de dismutation étant négligée, nous écrirons le nombre de moles de chaque composé qui disparaît par unité de temps et de surface d'électrode par réaction électrochimique à l'électrode :

$$\left\{ \begin{array}{l} - \frac{V}{S} \frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^* - k_1' C_B^* \\ - \frac{V}{S} \frac{dC_B}{dt} = - k_1 C_A^* + (k_1' + k_2) C_B^* - k_2' C_C^* \\ - \frac{V}{S} \frac{dC_C}{dt} = - k_2 C_B^* + k_2' C_C^* \end{array} \right.$$

Portons dans ce système d'équations les expressions (28) donnant les concentrations à l'électrode en fonction des concentrations en solution.

En posant $\lambda = \frac{Sm}{V}$ et en tenant compte de ce que $C_A + C_B + C_C = C_0$, concentration à l'origine, on obtient (annexe calcul VIII)

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{dt} = a_1 C_A + b_1 C_B + c_1 \\ \frac{dC_B}{dt} = a_2 C_A + b_2 C_B + c_2 \end{cases}$$

où

$$\begin{cases} a_1 = -\lambda \frac{p(1+q+q') + p'q'}{\Delta} \\ b_1 = \lambda \frac{p'}{\Delta} \\ c_1 = \lambda \frac{p'q'}{\Delta} C_0 \\ a_2 = -\lambda \frac{q' - p}{\Delta} \\ b_2 = -\lambda \frac{(1+p)(q+q') + p'(1+q')}{\Delta} \\ c_2 = \lambda \frac{q'(1+p)}{\Delta} C_0 \end{cases}$$

$$\Delta = (1+p+p')(1+q+q') - p'q$$

La résolution de ce système permet de déterminer les expressions des concentrations de A, B et C en solution au cours de l'électrolyse lorsque l'on néglige la réaction de dismutation.

En particulier, si nous considérons le cas de l'oxydant A initialement seul en solution à la concentration C_0 , l'expression de C_B s'écrit :

$$C_B = C_{B,\infty} + L_1 \exp(-\lambda s_1 t) + L_2 \exp(-\lambda s_2 t)$$

Le terme $C_{B,\infty}$, directement obtenu par la loi de Nernst, est donné par :

$$C_{B,\infty} = C_0 \left/ \left\{ 1 + \exp \left[\frac{\mathcal{F}}{RT} (E - E_1^0) \right] + \exp \left[- \frac{\mathcal{F}}{RT} (E - E_2^0) \right] \right\} \right.$$

La constante λ est donnée par $\lambda = \frac{Sm}{V}$. Les constantes s_1 , s_2 , L_1 et L_2 , liées aux différents paramètres cinétiques et au potentiel, sont données par :

$$s_1 = \frac{|E|}{\Delta} \left[1 + \frac{\sigma'}{2\omega} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4\omega}{\sigma'^2}} \right) \right]$$

$$s_2 = \frac{13}{\Delta} \left[1 + \frac{\sigma'}{2\bar{\omega}} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{4\bar{\omega}}{\sigma'^2}} \right) \right]$$

$$L_1 = \left[C_B^*(0) - s_2 C_{B,\infty} \right] / (s_2 - s_1)$$

$$L_2 = \left[s_1 C_{B,\infty} - C_B^*(0) \right] / (s_2 - s_1)$$

$$\sigma' = p + p' + q + q'$$

$$\bar{\omega} = pq + pq' + p'q'$$

$$\Delta = 1 + \sigma' + \bar{\omega}$$

Le terme $C_B^*(0)$, représentant la valeur prise par C_B^* au temps $t = 0$, est donné par la formule (36) :

$$C_B^*(0) = \frac{p(1+q')}{(1+p+p')(1+q+q')-p'q} C_o$$

L'ensemble de ces relations permet de calculer le rapport $\frac{C_B}{C}$ en fonction du temps, et ceci pour diverses valeurs du potentiel E d'électrolyse. Un tel réseau est reporté sur la figure 15, correspondant au cas de la réduction des ions Cu^{2+} sur une nappe de mercure de 20 cm^2 , dans un volume de 100 cm^3 ; dans ce cas, nous avons vu (paragraphe II.2.1 2ème partie) que :

$$E_1^0 = 167 \text{ mV/ENH} \quad E_2^0 = 390 \text{ mV/ENH}$$

$$k_1^0 = k_2^0 = 5.10^{-3} \text{ cm/s}$$

$$m = 5.10^{-3} \text{ cm/s (ce qui correspond à une agitation moyenne par agitateur rotatif).}$$

On remarque que, pour un potentiel d'électrolyse E inférieur à E_o' donné par :

$$E_o' = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} + 60 \log \frac{k_1^0}{k_2^0}$$

la concentration C_B passe par un maximum $C_{B,m}$ au temps t_m donné par :

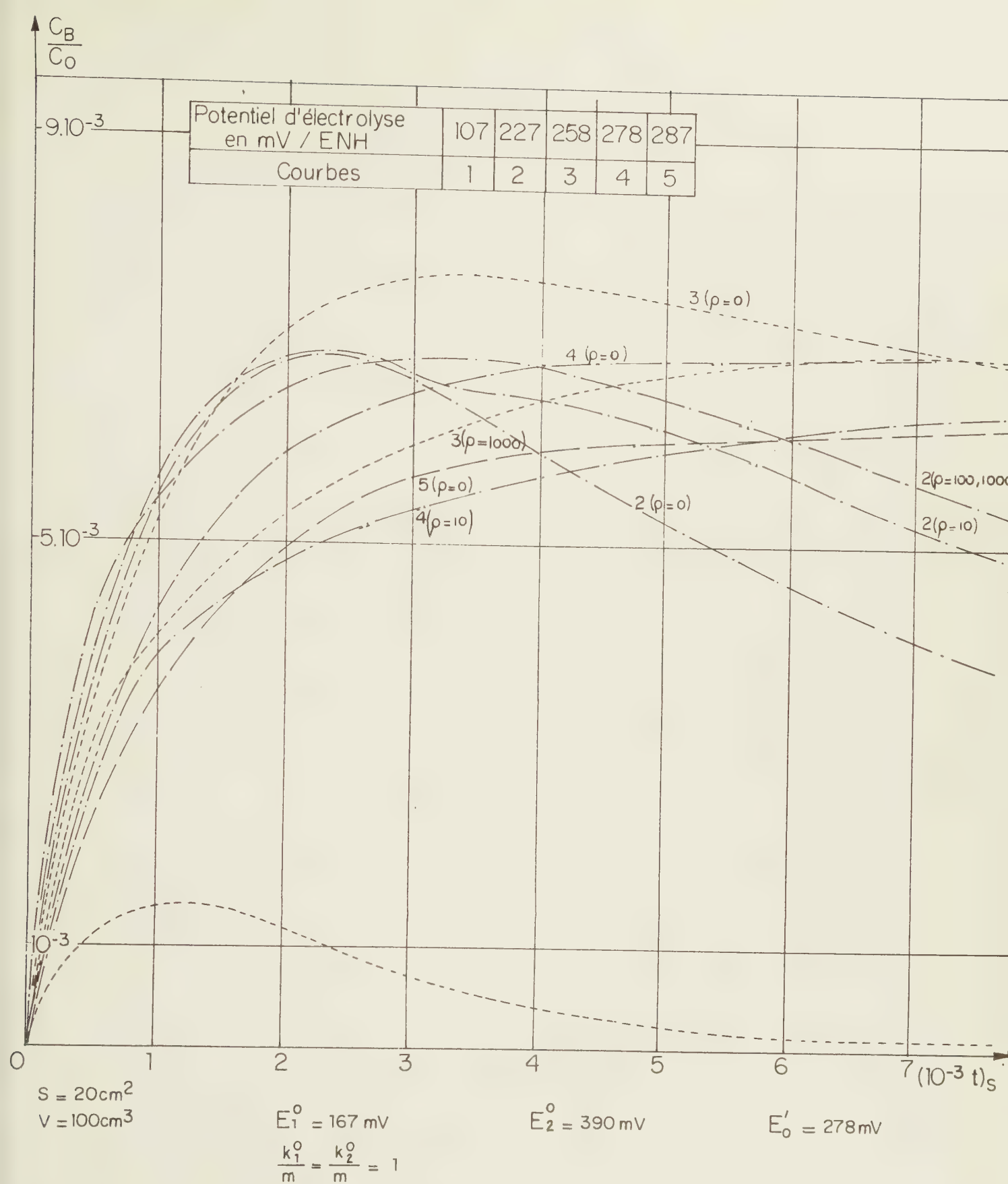


Fig.15. VARIATION DE LA CONCENTRATION DE L'INTERMEDIAIRE EN SOLUTION EN FONCTION DU TEMPS, LORS DE L'ELECTROLYSE SUR NAPPE DE MERCURE DE Cu^{2+} INITIALEMENT SEUL EN SOLUTION

$$t_m (s) = \frac{2,30}{\lambda (s_2 - s_1)} \log \left(\frac{-L_2 s_2}{L_1 s_1} \right)$$

puis tend vers une valeur stationnaire donnée par la loi de Nernst.

Au contraire si le potentiel d'électrolyse E est supérieur à E'_O , la concentration C_B est constamment croissante jusqu'à la valeur stationnaire $C_{B.\infty}$ obtenue au bout d'un temps très grand, la valeur maximum de $C_{B.\infty}$ étant obtenue pour le potentiel $E = E'_O$ défini ci-dessus.

Dans un cas comme dans l'autre, si l'on porte la valeur de $C_{B,m}$ ou $C_{B.\infty}$, $C_{B.ma}$ en fonction du potentiel E d'électrolyse, on obtient la courbe de la figure 16 montrant qu'il existe un potentiel $E < E'_O$ pour lequel la concentration de l'intermédiaire en solution est optimale.

Sur la figure 16, nous avons également tracé la courbe $\frac{C_B^* (0)}{C_O}$ en fonction du potentiel, qui représente la quantité d'intermédiaire que l'on pourrait déceler à l'aide de l'électrode à disque et à anneau.

On voit que ces deux courbes sont voisines, les valeurs de $C_B^* (0)$ étant en général légèrement supérieures à celles de $C_{B,max}$. Cependant la concentration des ions B décelés sur l'anneau est $NC_B^* (0)$, où N est inférieur à 1 (voir paragraphe III 2ème partie), si bien que les concentrations $NC_B^* (0)$ et $C_{B,max}$ des ions B décelés sur l'électrode à disque et à anneau ou par électrolyse à potentiel contrôlé sont très voisines c'est-à-dire que les possibilités de détection des deux méthodes sont pratiquement analogues.

S'il est difficile de démontrer rigoureusement que $C_{B,max}$ et $NC_B^* (0)$ sont très voisins, cela est confirmé par tous les cas que nous avons considérés, dont deux sont reportés sur la figure 17.

IV.1.2.- A, B solubles, C insoluble

En particulier, C est un métal constituant l'électrode de grande surface. Dans ce cas, $C_C = 0$ et C_C^* est une constante généralement prise égale à l'unité. En procédant de la même façon que dans le cas des 3 composés solubles, les équations (33) de C_A^* et C_B^* en fonction des concentrations en solution, portées dans les équations (18).

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{V}{S} \frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^* - k_1' C_B^* \\ -\frac{V}{S} \frac{dC_B}{dt} = -k_1 C_A^* + (k_1' + k_2) C_B^* - k_2' C_C^* \end{array} \right.$$

conduisent à un système d'équations différentielles dont la résolution permet de calculer les concentrations en solution en fonction du potentiel E, du temps d'électrolyse t, de $\frac{k_1^0}{m}$, $\frac{k_2^0}{m}$, α et $E_2^0 - E_1^0$ (voir annexe calcul IX).

On obtient en particulier :

$$C_B = C_{B.\infty} + L_1' \exp(-\lambda s_1 t) + L_2' \exp(-\lambda s_2 t) \quad (39)$$

où λ , s_1 et s_2 ont les mêmes significations que précédemment avec cette fois-ci $\sigma' = p + p' + q$ et $\bar{\omega} = pq$. L_1' et L_2' sont des constantes définies ci-dessous.

Oxydation de C dans une solution ne contenant pas A :

Dans ce cas ,

$$\log \frac{C_{B.\infty}}{C_C^*} \approx \log C_{B.\infty} = \frac{E - E_2^0}{60} \quad (40)$$

$$L_1' = \frac{C_B^*(0) - s_2 C_{B.\infty}}{s_2 - s_1}$$

$$L_2' = \frac{s_1 C_{B.\infty} - C_B^*(0)}{s_2 - s_1}$$

où
$$C_B^*(0) = \frac{(1+p) q'}{(1+p+p')(1+q) - p'q} C_C^* \quad (\text{formule 37}).$$

L'étude de la variation de la fonction $C_B = f(t)$ montre que cette fonction est constamment croissante depuis la valeur $C_B(0) = 0$ jusqu'à la valeur $C_{B.\infty}$ (donnée par la formule ci-dessus et donc d'autant plus grande que le potentiel d'électrolyse est plus élevé).

Sur la figure (18), nous avons tracé la courbe $C_{B.\infty} = f(E - E_1^0)$ dans le cas correspondant à l'oxydation d'une électrode de cuivre. Sur la même figure, nous avons tracé $C_B^*(0) = f(E - E_1^0)$. Là encore, les valeurs de $C_{B.\infty}$ et celles de $C_B^*(0)$

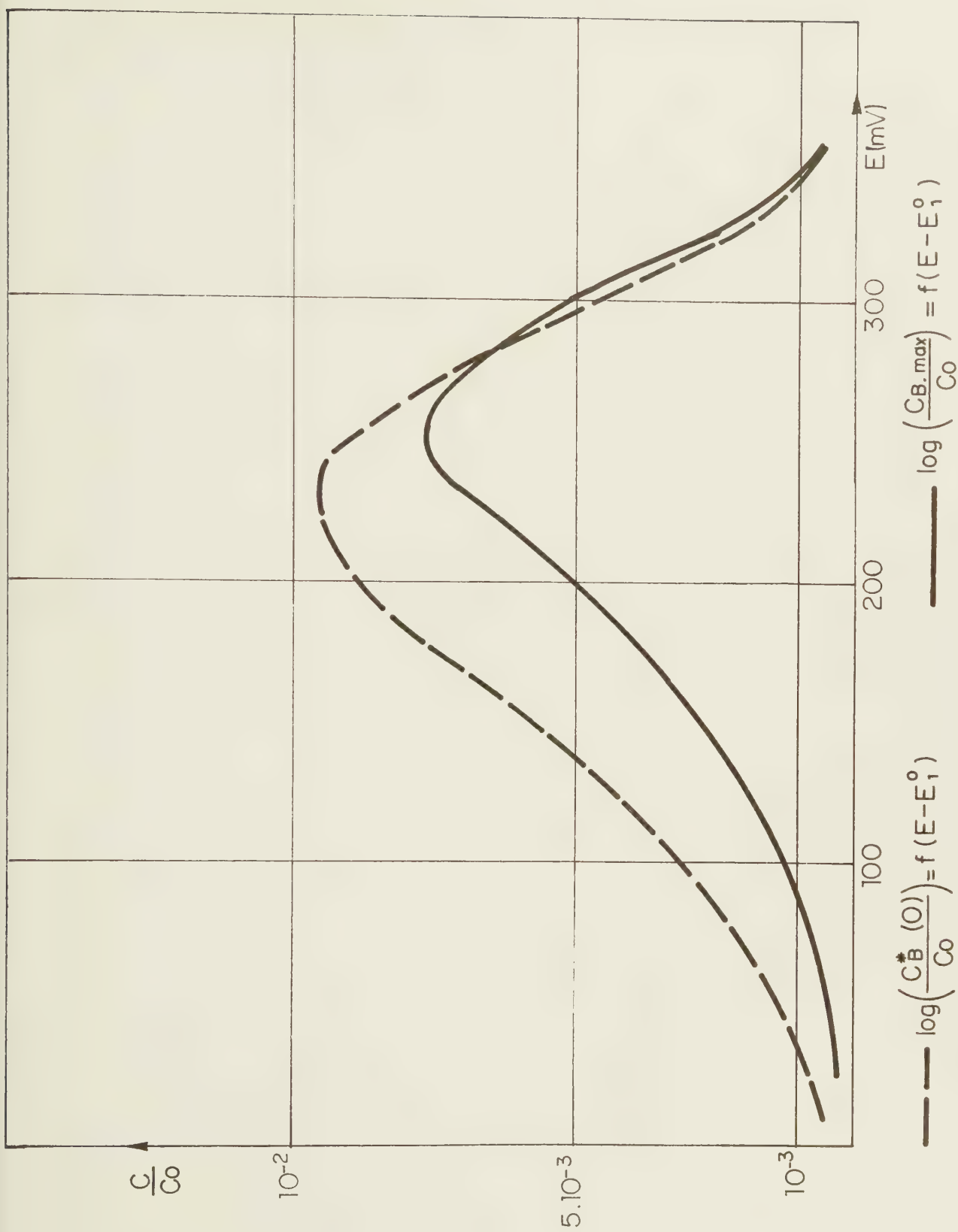


Fig. 16. VARIATION DE LA CONCENTRATION DE L'INTERMEDIAIRE EN FONCTION DU POTENTIEL OÙ EST EFFECTUÉ L'ELECTROLYSE SUR NAPPE DE MERCURE DE Cu^{2+} INITIALEMENT SEUL EN SOLUTION.

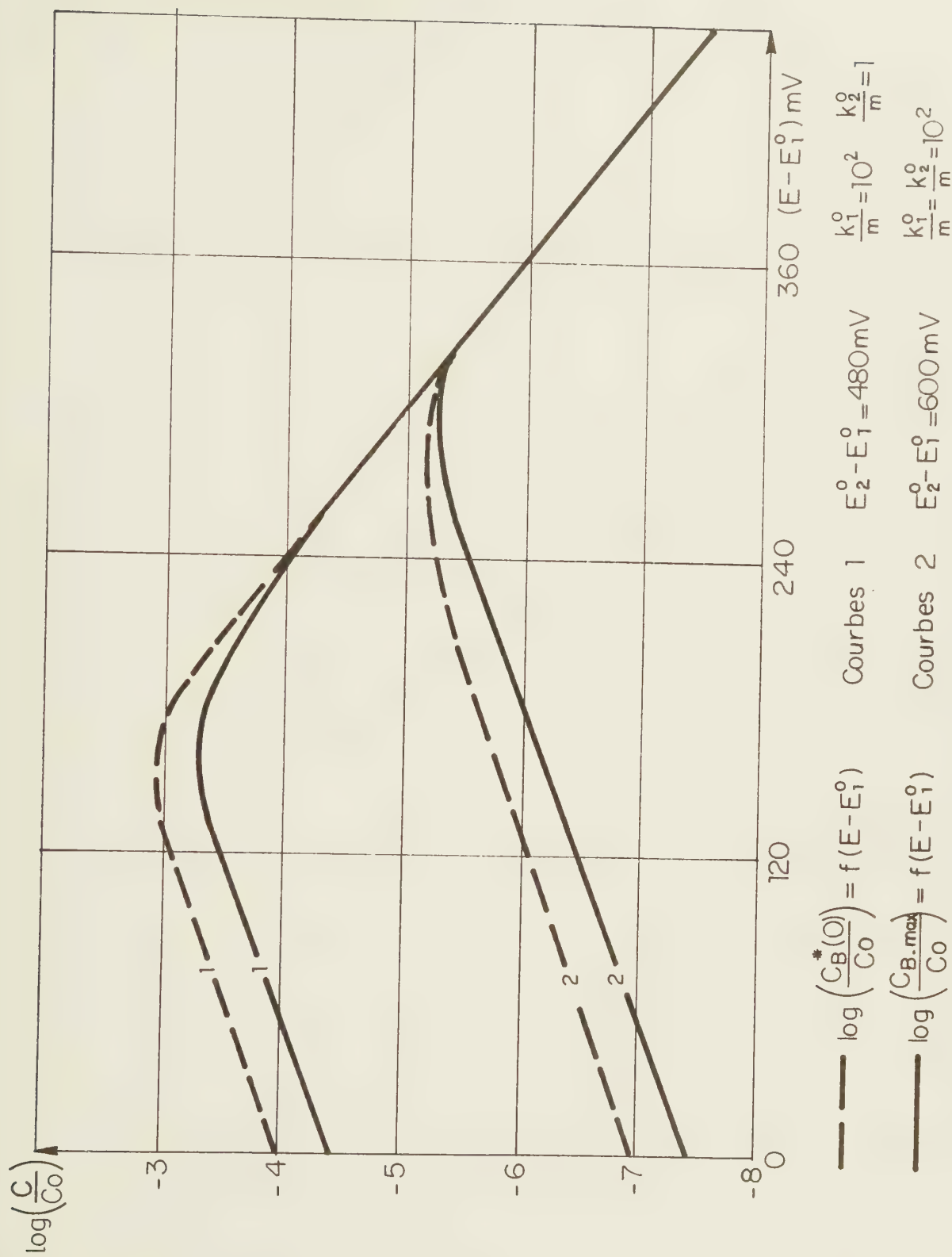


Fig. 17. CONCENTRATION DE L'INTERMEDIAIRE EN FONCTION DU POTENTIEL OÙ EST EFFECTUÉE LA REDUCTION DE A INITIALEMENT SEUL EN SOLUTION.

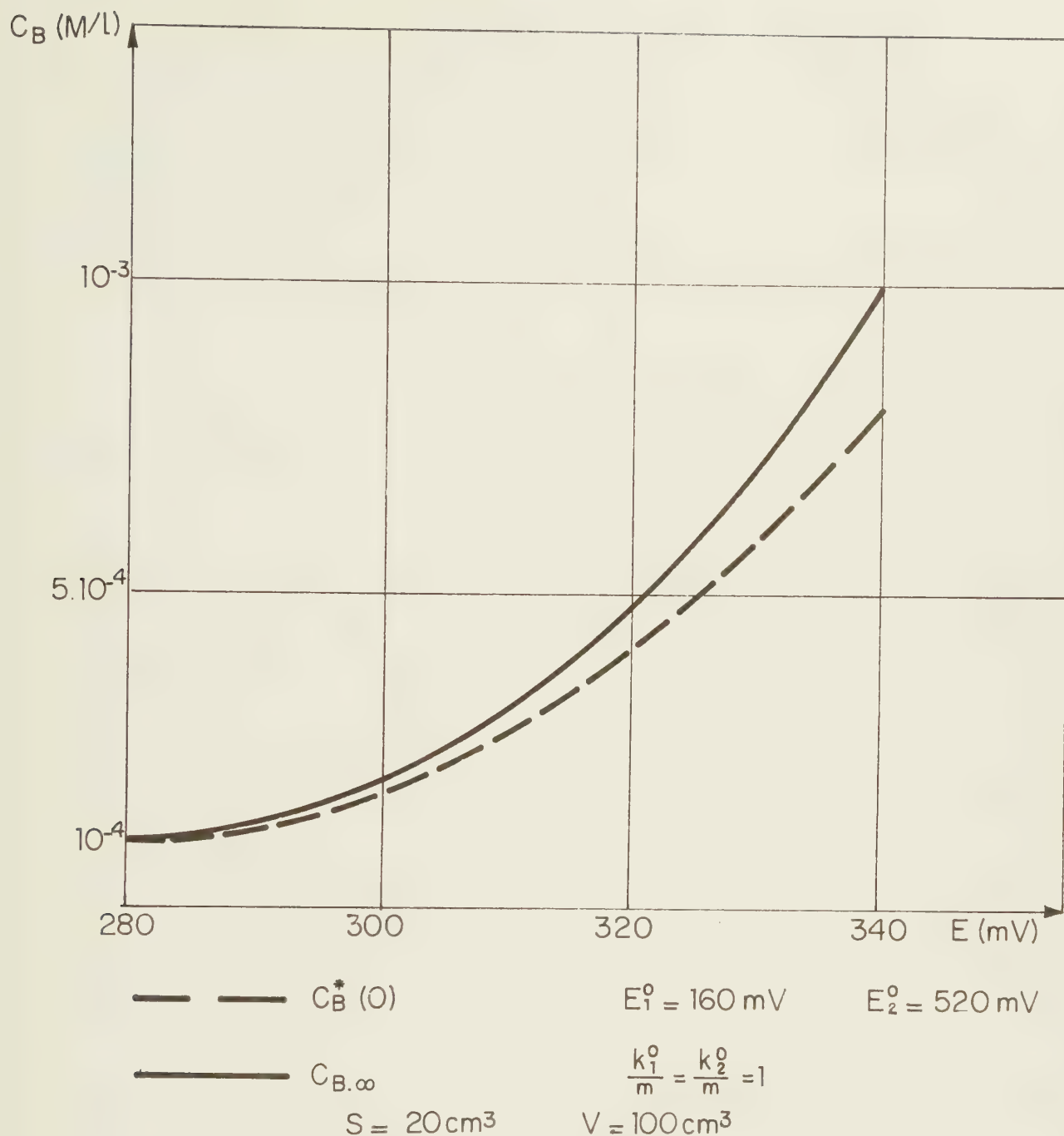


Fig. 18. VARIATION DE LA CONCENTRATION DE B EN FONCTION DU POTENTIEL OÙ EST EFFECTUÉE L'OXYDATION D'UNE ELECTRODE DE CUIVRE DE GRANDE SURFACE

sont voisines, mais $C_B^*(0)$ est légèrement inférieur à $C_{B.\infty}$ et donc à plus forte raison $NC_B^*(0)$ sera inférieur à $C_{B.\infty}$, tout en restant du même ordre de grandeur. Dans ce cas où le composé C est insoluble, les performances de la méthode de l'électrolyse à potentiel contrôlé doivent donc être légèrement supérieures à celles de la méthode de l'électrode à disque et à anneau.

D'une façon plus générale, pour que le courant dû à B soit visible, il est nécessaire, comme dans le cas de l'électrode à disque et à anneau, que :

$$C_{B.\infty} \geq 10^{-5}$$

soit, en admettant que C_C^* est égal à l'unité, que $\frac{E - E_2^0}{60} \geq -5$

$$E - E_2^0 \geq -300 \text{ mV}$$

Ici encore, la densité de courant lors de l'oxydation de l'électrode de grande surface ne peut pas dépasser une certaine limite d'environ 50 mA/cm^2 , si bien que pour que B soit décelable, il est nécessaire qu'au potentiel $(E_2^0 - 300) \text{ mV}$, cette densité de courant J soit inférieure à 50 mA/cm^2 , soit que :

$$J = \left[\frac{q' (1 + p + 2 p')}{(1 + p + p') (1 + q) - p' q} \right]_{E_2^0 - 300} < 0,05 \text{ (voir annexe calcul IV).}$$

Sur la figure (19), nous avons représenté pour un ensemble de valeurs de $\frac{k_1^0}{m}$ et $\frac{k_2^0}{m}$, la courbe $E = f(E_2^0 - 300)$, E étant la valeur du potentiel pour laquelle $J = 0,05$. Pour que B soit décelable, il faut que E soit supérieur à $(E_2^0 - 300) \text{ mV}$, c'est-à-dire que l'on soit au-dessus de la bissectrice.

Nous voyons sur cette figure (19) que ceci sera d'autant plus facilement réalisé : - que la différence des potentiels normaux est faible,

- que , pour une même valeur de $\frac{k_2^0}{m}$, $\frac{k_1^0}{m}$ est petit.

Ces conclusions rejoignent tout à fait celles que nous avons formulées à propos de l'électrode à disque et à anneau (paragraphe III.1.2 2ème partie et figure 11). Mais dans le cas où les vitesses des deux réactions élémentaires $\frac{k_1^0}{m}$ et $\frac{k_2^0}{m}$ sont égales, nous voyons sur les courbes 1 à 4 de la figure 19 que, contrairement à ce que l'on

avait observé avec une électrode à disque et à anneau, les valeurs de ces paramètres influent notablement. Si $\frac{k_1^0}{m}$ et $\frac{k_2^0}{m}$ sont petits, on aura pour l'électrolyse une facilité de détection de l'intermédiaire plus grande qu'avec l'électrode à disque et à anneau, pour laquelle nous avons précédemment estimé que la détection serait possible pour $E_2^0 - E_1^0 < 500$ mV (paragraphe III.1.2 2ème partie); enfin on peut déduire de la figure 19 que pour $\frac{k_1^0}{m}$ et $\frac{k_2^0}{m} \leq 1$, la détection de l'intermédiaire au cours de l'électrolyse à potentiel contrôlé sera possible pour $E_2^0 - E_1^0$ inférieur à 900 mV environ.

Les limitations apportées ici par la valeur de la concentration de l'intermédiaire obtenu en solution sont donc en définitive un peu moins nombreuses que celles apportées par la valeur de C_b^* (0) dans la méthode de l'électrode à disque et à anneau.

Réduction de A sur une électrode de C

Dans ce cas les conditions aux limites sont telles qu'il est très difficile de discuter du signe des constantes L_1' et L_2' définies précédemment, et de ce fait d'étudier les variations des concentrations et leurs valeurs. Nous n'avons pas pu effectuer cette étude générale.

IV.2.- INFLUENCE DE LA DISMUTATION

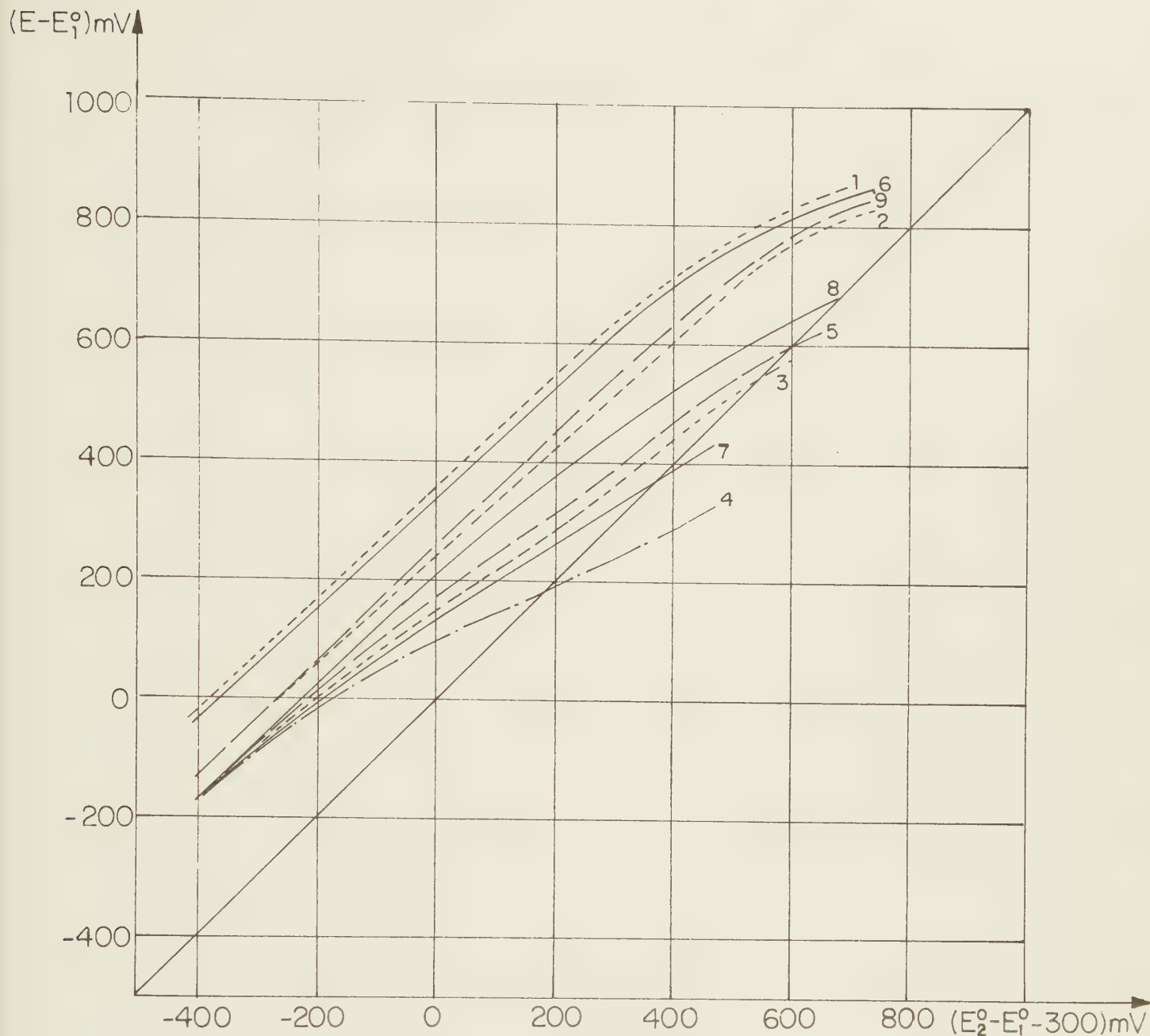
Les équations de transfert de masse s'écrivent, compte tenu de la réaction de dismutation

$$2 B \xrightleftharpoons[\sigma \rho]{\rho} A + C$$

$$\left\{ \begin{array}{l} D \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - V(x) \frac{\partial C_A}{\partial x} - \frac{\partial C_A}{\partial t} + \rho (C_B^2 - \sigma C_A C_C) = 0 \\ D \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} - V(x) \frac{\partial C_B}{\partial x} - \frac{\partial C_B}{\partial t} - 2 \rho (C_B^2 - \sigma C_A C_C) = 0 \\ D \frac{\partial^2 C_C}{\partial x^2} - V(x) \frac{\partial C_C}{\partial x} - \frac{\partial C_C}{\partial t} + \rho (C_B^2 - \sigma C_A C_C) = 0 \end{array} \right.$$

(voir paragraphe I.1.1 et I.2.4 2ème partie).

Fig.19. C INSOLUBLE - OXYDATION DE C DANS UNE SOLUTION
NE CONTENANT PAS A



Courbes 1 $\frac{k_1^\circ}{m} = \frac{k_2^\circ}{m} = 10^{-2}$

2 $\frac{k_1^\circ}{m} = \frac{k_2^\circ}{m} = 10^{-1}$

3 $\frac{k_1^\circ}{m} = \frac{k_2^\circ}{m} = 1$

4 $\frac{k_1^\circ}{m} = \frac{k_2^\circ}{m} = 10^2$

Courbes 5 $\frac{k_1^\circ}{m} = 10^{-1}$ $\frac{k_2^\circ}{m} = 10$

6 $\frac{k_1^\circ}{m} = 1$ $\frac{k_2^\circ}{m} = 10^{-2}$

7 $\frac{k_1^\circ}{m} = 1$ $\frac{k_2^\circ}{m} = 10^2$

8 $\frac{k_1^\circ}{m} = 10^{-2}$ $\frac{k_2^\circ}{m} = 1$

9 $\frac{k_1^\circ}{m} = 10^{-3}$ $\frac{k_2^\circ}{m} = 10^{-1}$

La résolution de ce système d'équations est très difficile ; on a cependant pu montrer ⁽⁸⁾ que, compte tenu de l'ordre de grandeur de sa vitesse (qui reste inférieure à 1000), la réaction de dismutation n'intervient pas dans la couche de diffusion, mais seulement à l'extérieur de cette couche.

Pour obtenir l'expression des concentrations des 3 composés A, B et C en fonction du temps, il nous suffit donc d'écrire que le nombre de moles de chaque composé qui disparaît par unité de temps et de surface d'électrode, disparaît par réaction électrochimique à l'électrode et par réaction chimique de dismutation au sein de la solution, ce qui conduit (voir annexe calcul VIII) à :

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{dt} = a_1 C_A + b_1 C_B + c_1 - \rho \left[\sigma C_A (C_O - C_A - C_B) - C_B^2 \right] \\ \frac{dC_B}{dt} = a_2 C_A + b_2 C_B + c_2 + 2 \rho \left[\sigma C_A (C_O - C_A - C_B) - C_B^2 \right] \end{cases}$$

où $a_1, b_1, c_1, a_2, b_2, c_2$ ont les mêmes expressions que précédemment.

Ce système, qui ne peut être résolu analytiquement, peut l'être par contre numériquement.

Nous avons tracé sur la figure 15, pour des potentiels d'électrolyse correspondant à des valeurs de C_B/C_O importantes (soit proches du potentiel E_O que nous avons défini précédemment, paragraphe IV.1.1 2ème partie) et que nous adopterons évidemment pour réaliser nos expériences, les valeurs de C_B/C_O en fonction du temps ainsi obtenues, et ce pour des valeurs de la constante de vitesse de dismutation ρ variant entre 10 et 1000 (valeur maximum qui semble pouvoir être obtenue pour ce type de réaction, voir paragraphe I.2.4 2ème partie).

Nous constatons que les valeurs $C_{B,max}$ obtenues en tenant compte de la dismutation sont très peu inférieures à celles obtenues sans en tenir compte, si bien que les conclusions auxquelles nous étions arrivés dans le paragraphe précédant restent valables.

Détermination expérimentale de la constante de dismutation

Nous venons de voir que la réaction de dismutation n'a pas une influence très importante sur la valeur de la concentration de l'intermédiaire obtenu en solution, si bien qu'il ne sera pas possible de déterminer la valeur de ρ à partir de la

déformation de la courbe $C_B = f(t)$. Il est cependant fort intéressant de connaître l'ordre de grandeur de ρ . Pour cela il suffit, lors de l'oxydation d'une électrode métallique, d'arrêter l'électrolyse après que la concentration en intermédiaire ait

atteint sa valeur stationnaire $\frac{E - E_2}{60}$ et de suivre la décroissance en fonction du temps de cette concentration de l'intermédiaire, l'électrode étant retirée de la solution.

L'intermédiaire disparaît en effet par dismutation, ce qui s'écrit : $-\frac{dC_B}{dt} = \rho C_B^2$ soit

$$\rho = \frac{1/C - 1/C_0}{t}$$

Remarquons que si l'on effectue la même expérience que précédemment, mais en laissant l'électrode dans la solution après l'arrêt de l'électrolyse, la concentration de l'intermédiaire décroîtra jusqu'à atteindre la valeur de l'équilibre de dismutation, ce qui permet de déterminer la valeur de la constante d'équilibre σ .

IV.3.- CHOIX DU POTENTIEL FIXE SUR L'ELECTRODE AUXILIAIRE POUR EFFECTUER L'AMPEROMETRIE

L'électrode auxiliaire joue le même rôle que l'anneau de l'électrode à disque et à anneau, et le choix du potentiel où sera effectuée l'ampérométrie est le même dans les deux cas. Tout ce que nous avons dit au paragraphe III 2e partie, reste donc valable ici.

IV.4.- CONCLUSION SUR LES POSSIBILITES DE DETECTION DE B PAR ELECTROLYSE A POTENTIEL CONTROLE ET COMPARAISON AVEC L'ELECTRODE A DISQUE ET A ANNEAU

Comme nous l'avons vu (figures 16, 17, 18) la concentration $C_B^*(0)$ en intermédiaire au niveau du disque est du même ordre de grandeur que la concentration maximale $C_{B,max}$ en solution obtenue au cours de l'électrolyse à potentiel contrôlé. Cependant si la valeur de $C_B^*(0)$ est légèrement supérieure à celle de $C_{B,max}$ dans le cas où les 3 composés sont solubles, elle est au contraire un peu inférieure dans le cas où l'un des composés est insoluble. D'autre part les interférences dues aux autres composés présents en solution sont les mêmes pour les deux méthodes. Elles ne gênent la détection de l'intermédiaire que si les trois composés sont solubles. Dans ce dernier cas, et pour la seule méthode de l'électrolyse à potentiel contrôlé, il serait en principe possible de déceler l'intermédiaire en faisant appel à une méthode de détection autre qu'électrochimique et n'impliquant pas d'interférence entre les trois composés en solution, méthodes diverses basées sur la spectroscopie, la RPE etc..., dans la mesure où les signaux correspondant aux trois espèces présentes en solution n'impliqueraient pas non plus d'interférence.

TROISIEME PARTIE

PARTIE EXPERIMENTALE

Il s'agit ici d'une part de vérifier la concordance entre les données théoriques et les résultats expérimentaux obtenus par les trois méthodes utilisées, d'autre part d'essayer d'appliquer ces méthodes à l'étude de divers systèmes. L'exposé comprendra donc deux parties :

- I - Confrontation des résultats obtenus par les trois méthodes dans le cas bien connu du système Cu^{2+}/Cu .
- II - Application de la théorie à l'étude de divers systèmes minéraux.

I - ETUDE EXPERIMENTALE DU SYSTEME $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$

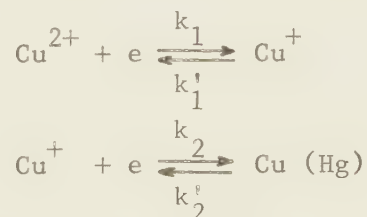
L'existence de l'ion cuivreux Cu^+ est bien connue. En milieu aqueux et en présence de complexant, chlorure en particulier, l'ion Cu^+ se forme quantitativement lors de la réduction des ions Cu^{2+} . Dans certains solvants, tel l'acétonitrile, il en est de même. En milieu aqueux non complexant l'existence de cet ion Cu^+ en tant qu'intermédiaire lors de la réduction du cuivre cuivrique a été postulée par de nombreux auteurs (15, 16, 17, 18, 19) et NEKRASOV et BEREZINA (20) ont apporté la preuve de son existence en l'identifiant électrochimiquement sur une électrode à disque et à anneau au cours de la réduction du cuivre cuivrique.

Nous allons essayer de rechercher l'ion Cu^+ par les trois méthodes que nous avons exposées, la voltammétrie, l'électrode à disque et à anneau (nous procèderons alors non seulement par réduction des ions Cu^{2+} comme NEKRASOV et BEREZINA, mais aussi par oxydation du cuivre) et l'électrolyse à potentiel contrôlé ; cela nous permettra de vérifier les possibilités des trois méthodes et de préciser dans quelle mesure les résultats concordent.

Les précisions expérimentales seront données plus loin (paragraphe II.2. 3ème partie).

I.1.- VOLTAMMETRIE

L'étude de la courbe de réduction sur goutte de mercure des ions Cu^{2+} en milieu acide perchlorique (figure 6) a déjà été présentée au paragraphe II.2.1. 2ème partie. La concordance entre la courbe expérimentale et l'équation théorique nous a permis de montrer que cette réduction s'effectue suivant un processus consécutif :



De plus nous avons pu déterminer la valeur des paramètres cinétiques $\frac{k_1^0}{m}$ et $\frac{k_2^0}{m}$ des deux réactions élémentaires (en ayant vérifié qu'il était tout à fait justifié d'admettre que les coefficients de transfert α_1 et α_2 étaient égaux à 0,5) :

$$\begin{cases} \frac{k_1^o}{m} = 5,39 \pm 0,08 \\ \frac{k_2^o}{m} = 5,25 \pm 0,18 \end{cases}$$

soit , étant donné que, sur goutte de mercure, $m = 10^{-3}$ cm/s :

$$\begin{cases} k_1^o \simeq 5,39 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s} \\ k_2^o \simeq 5,25 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s.} \end{cases}$$

Cependant, comme nous l'avons dit précédemment, il est malheureusement impossible du fait de leur imprécision et de leur manque de reproductibilité, d'étudier de cette façon les courbes obtenues sur électrode solide.

I.2.- ELECTRODE A DISQUE ET A ANNEAU

A l'inverse de la voltammétrie et comme nous l'avons déjà fait remarquer, il n'est pas possible avec cette méthode (et de même pour l'électrolyse à potentiel contrôlé) d'opérer sur une électrode de mercure. Il nous sera donc impossible de vérifier quantitativement l'accord avec les données précédentes.

On va par contre s'efforcer d'une part de vérifier la concordance avec les données théoriques, d'autre part de vérifier que les résultats obtenus par oxydation et par réduction sont cohérents.

Nous commencerons par l'analyse des résultats obtenus en oxydation qui, comme nous l'avons vu dans la partie théorique, sont plus simples à interpréter que dans le cas de la réduction (à cause notamment de l'incertitude portant sur la valeur de C_C^*).

I.2.1.- Analyse de l'oxydation du cuivre

La courbe 1 de la figure 20 représente la courbe d'oxydation du disque de cuivre en milieu H_2SO_4 1 M, la courbe 2 la courbe enregistrée sur l'anneau polarisé à + 650 mV/ENH. On obtient un pic situé à 325 mV/ENH et dont la hauteur ($8 \mu A$ environ) correspond, pour la vitesse de rotation de l'électrode de 2100 tours/minute, à une concentration en Cu^+ au niveau de l'anneau d'environ 10^{-4} M. La valeur de l'intensité limite i_∞ obtenue pour de grandes valeurs du potentiel est de $2 \mu A$ environ.

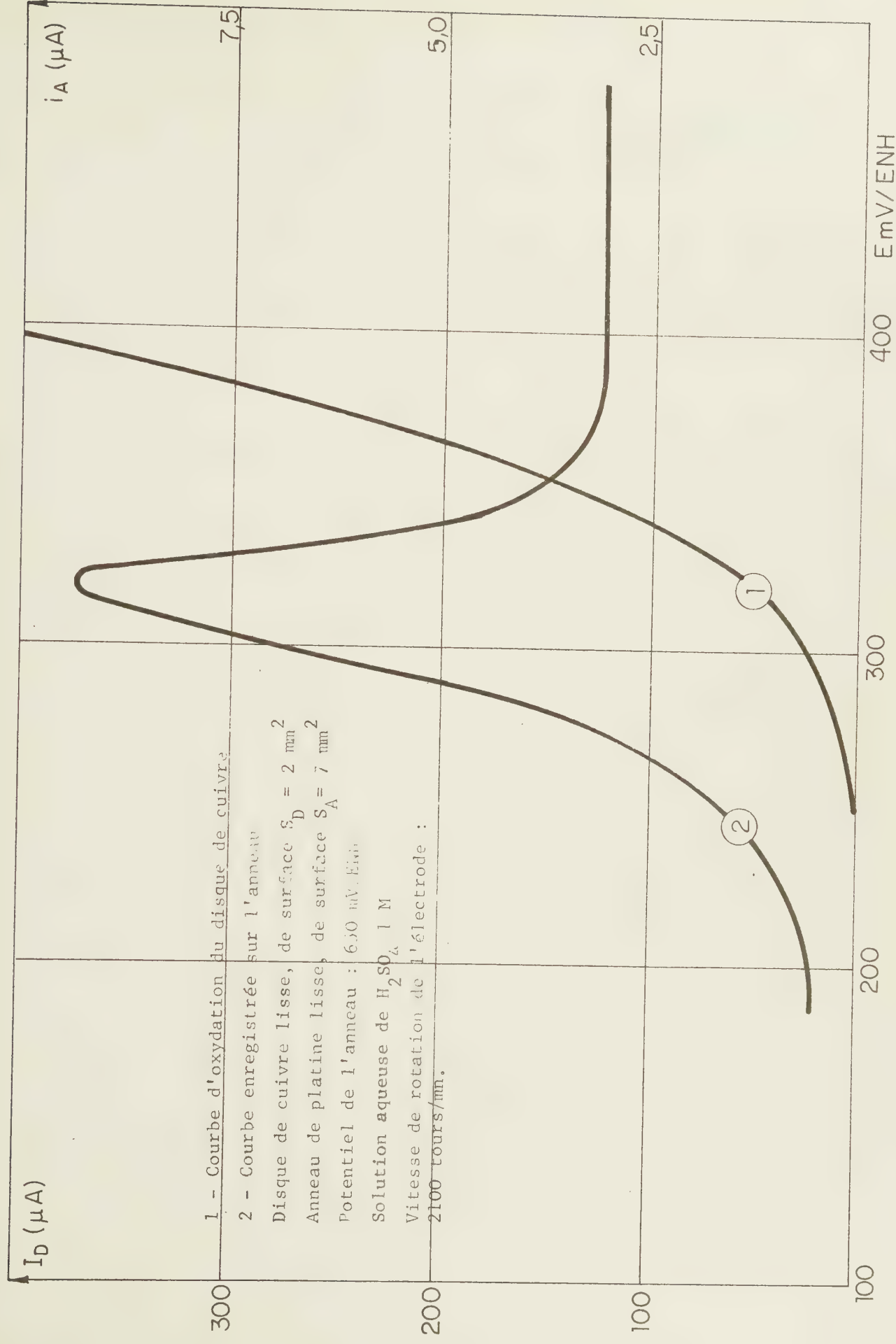


Fig.20. OXYDATION DU CUIVRE METALLIQUE SUR ELECTRODE A DISQUE ET A ANNEAU

A partir de ces résultats expérimentaux, nous allons appliquer les calculs de la partie théorique pour déterminer les paramètres cinétiques $\frac{k_1^0}{m}$ et $\frac{k_2^0}{m}$, et accessoirement la valeur de N (défini au paragraphe III. 2ème partie).

Nous avons vu dans la 2ème partie (paragraphe II.1.2.) que la valeur de la concentration C_B^* en intermédiaire B au niveau du disque et celle du potentiel E_m pour lequel elle est maximum sont données par la formule (37) et sa dérivée ; en posant :

$$\begin{cases} P = \frac{k_1^0}{m} \\ Q = \frac{k_2^0}{m} \end{cases} \quad \begin{cases} E - E_1^0 \simeq 120 \log X \\ E_2^0 - E_1^0 \simeq 120 \log R \end{cases}$$

ces formules deviennent (voir annexe calcul IV) :

$$\begin{cases} C_B^* = \frac{Q}{R} X^2 \frac{X + P}{PX^3 + X^2 + (P + QR) X + PQR} \\ (1 - P^2) X_m^3 + 2 (P + QR) X_m^2 + P (P + 4 QR) X_m + 2 P^2 QR = 0 \end{cases}$$

Expérimentalement nous connaissons les valeurs des potentiels normaux ($E_1^0 = 160$ mV/ENH, $E_2^0 = 520$ mV/ENH) donc celle de R ($R = 10^3$), et la valeur du potentiel du pic ($E_m = 325$ mV/ENH) donc celle de X_m ($X_m = 23,7$). Des deux relations précédentes nous pourrions donc tirer (voir annexe calcul X) l'expression de $\log Q = f(\log P)$ exprimant la relation existant entre P et Q pour avoir une valeur donnée de $(C_B^*)_{\max}$; la courbe $\log Q = f(\log P)$ est représentée sur la figure 21 courbe 1. A chaque point de cette courbe correspond une valeur de $(C_B^*)_{\max}$ donnée par l'expression :

$$(C_B^*)_{\max} = \frac{Q}{R} X_m^2 \frac{X_m + P}{PX_m^3 + X_m^2 + (P + QR) X_m + PQR}$$

où P et Q sont liés par la relation précédente.

La courbe 2 de la figure 21 représente $\log (C_B^*)_{\max} = f(\log P)$.

Connaissant $C_{B \max}^*$, on peut en déduire $P = \frac{k_1^0}{m}$ puis $Q = \frac{k_2^0}{m}$.

Cependant l'expérience ne nous fournit pas directement la valeur de $(C_B^*)_{\max}$ puisque nous ne connaissons par la valeur du coefficient de proportionnalité entre i_m et $(C_B^*)_{\max}$. Nous pourrions tourner cette difficulté car nous connaissons, dans ce cas de l'oxydation d'un métal, la valeur de $C_{B,\infty} = \frac{Q}{PR}$ (voir paragraphe III.1.2.2ème partie). En faisant le rapport de l'intensité du pic à celle de i_{∞} nous obtenons :

$$\frac{i_m}{i_{\infty}} = \frac{(C_B^*)_{\max} \cdot Pk}{Q}$$

$$\text{soit } \log C_{B,\max}^* = \log Q - \log P - \log R - \log \frac{i_{\infty}}{i_m}$$

L'intersection de la courbe 3 de la figure 21 représentant la fonction

$\log Q - \log P - \log R - \log \frac{i_{\infty}}{i_m} = f(\log P)$ (voir annexe calcul X) avec la courbe 2, nous donnera donc la valeur i_m de $(C_B^*)_{\max}$.

Les coordonnées du point d'intersection des courbes 2 et 3 de la figure 21 (correspondant aux données expérimentales de la figure 20) sont les suivantes :

$$\begin{cases} \log P = 2 \\ \log (C_B^*)_{\max} = -3,77 \end{cases}$$

La courbe 1 donne comme valeur de $\log Q$ correspondant à $\log P = 2$, 0,64. On obtient donc :

$$\begin{cases} \log P = \log \frac{k_1^0}{m} = 2 \\ \log Q = \log \frac{k_2^0}{m} = 0,64 \\ \log (C_B^*)_{\max} = -3,77 \end{cases} \quad \text{soit} \quad \begin{cases} \frac{k_1^0}{m} = 100 \\ \frac{k_2^0}{m} = 4,4 \\ (C_B^*)_{\max} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ N} \end{cases}$$

La constante de vitesse de transfert de masse m est, pour une vitesse de rotation de l'électrode de 2100 tours/minute, à peu près égale à $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ cm/s}^{-1}$, si bien que :

$$\begin{cases} k_1^0 \simeq 1,2 \text{ cm/s} \\ k_2^0 \simeq 5,3 \cdot 10^{-2} \text{ cm/s} \end{cases}$$

Nous obtenons donc ici des valeurs très différentes de k_1^0 et k_2^0 , ce qui nous semble assez étonnant compte tenu de ce que nous avons dit dans la partie théorique (paragraphe II.2.1.). Nous utiliserons dans un premier temps ces valeurs, mais nous

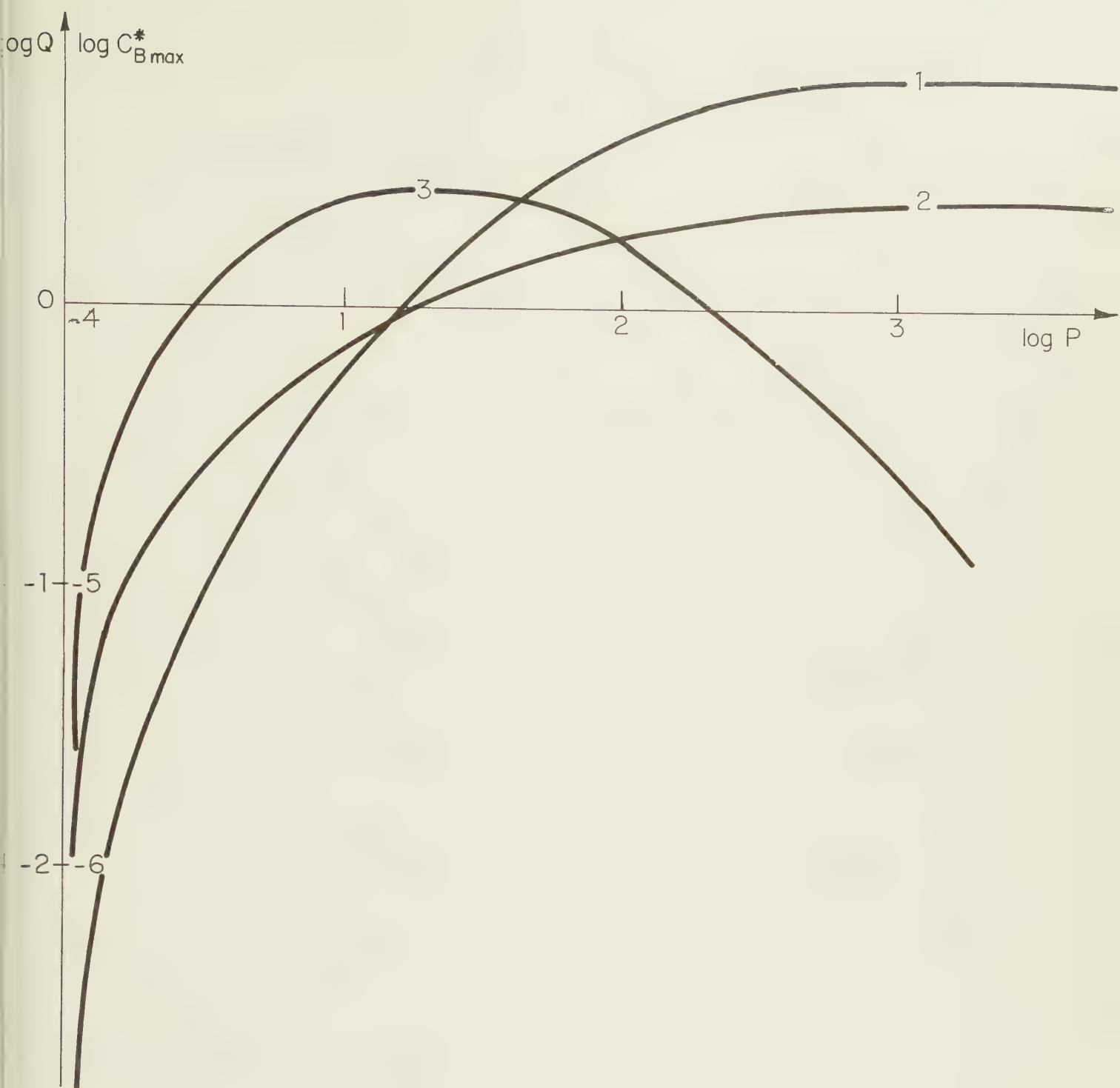


Fig. 21. DETERMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES DU SYSTEME Cu^{2+}/Cu PAR L'ETUDE DU PIC OBTENU SUR L'ANNEAU LORS DE L'OXYDATION DU DISQUE DE CUIVRE (voir paragraphe I,2 . 3^e partie)

verrons à propos de l'électrolyse à potentiel contrôlé que nous serons amenés à les réviser.

Détermination du facteur N :

L'intensité maximum du courant recueilli sur l'anneau s'écrit (formule 35) :

$$i_m = n \mathcal{F} S_m \left(C_B^* \right)_{\max}$$

si bien que ,

$$N = \frac{i_m}{n \mathcal{F} S_m \left(C_B^* \right)_{\max}}$$

Les résultats expérimentaux de la figure 20 conduisent à $N \simeq 0,6$.

Ce résultat est confirmé par la détermination de N par une méthode plus immédiate qui consiste à utiliser l'intensité du courant obtenu sur l'anneau lorsque l'on réduit sur le disque du cuivre cuivrique en solution complexante (figure 22) ; la courbe de réduction de Cu^{2+} présente alors deux vagues séparées, l'une correspondant à la réduction de Cu^{2+} en Cu^+ , l'autre à celle de Cu^+ en Cu ; les ions Cu^+ formés quantitativement sur la première vague sont oxydés sur l'anneau au potentiel de 950 mV/ENH ; on trouve alors, en partant des intensités des vagues de réduction de Cu^{2+} sur le disque et d'oxydation de Cu^+ sur l'anneau, $N = 0,6$.

Enfin le terme N peut également être déterminé mathématiquement à partir de l'expression donnée par LEVICH (2, 21, 22, 23) :

$$N = 0,8 \left(1 - \frac{3}{4} \frac{R_1^3}{R_2^3} \right)^{1/3} \int_1^{R_3/R_2} \frac{y^2 dy}{(y^3 - 1) \left(y^3 - \frac{3}{4} \frac{R_1^3}{R_2^3} \right)}$$

où R_1 est le rayon du disque,

R_2 et R_3 les rayons intérieur et extérieur de l'anneau,

$$y = R/R_2$$

Ceci conduit, dans le cas de notre électrode, à $N = 0,58$.

L'ensemble des déterminations de N donne donc des résultats concordants.

I.2.2.- Réduction de Cu^{2+}

La courbe 1 de la figure 23 représente la courbe de réduction de Cu^{2+} sur un disque de platine en milieu H_2SO_4 1 M, la courbe 2 la courbe enregistrée sur l'anneau toujours polarisé à + 650 mV/ENH. Cette courbe a la forme d'un pic situé à

220 mV/ENH. La hauteur de ce pic, environ $2 \mu\text{A}$, correspond, pour la vitesse de rotation de l'électrode de 1800 tours/minute, à une concentration en Cu^+ d'environ $2,3 \cdot 10^{-5}$ au niveau de l'anneau.

Si l'on effectue la même expérience sur un disque de cuivre, on observe un déplacement de la courbe de réduction du cuivre cuivrique de 50 mV environ vers les potentiels positifs, et le pic obtenu sur l'anneau est alors situé à 270 mV/ENH.

On va vérifier maintenant dans quelle mesure ces valeurs $E_m = 270 \text{ mV/ENH}$ et $i_m = 2 \mu\text{A}$ peuvent être retrouvées compte tenu des valeurs de k_1^0 et k_2^0 obtenues à partir des résultats de l'oxydation d'un disque de cuivre.

Nous avons vu au paragraphe III.1.2. 2ème partie et en annexe calcul V que la concentration maximum de l'intermédiaire donnée par l'expression :

$$(C_B^*)_{\max} = \frac{\frac{P}{X_m} C_o + \left(1 + \frac{P}{X_m}\right) \frac{Q X_m}{R} C_C^*}{\left(1 + \frac{P}{X_m} + P X_m\right) \left(1 + \frac{QR}{X_m}\right) - PQR} \quad (38)$$

est obtenue dans ce cas là au potentiel E_m donné par :

$$\begin{aligned} \frac{Q}{R} C_C^* \left(\frac{1}{P^2} - 1 \right) X_m^4 + 2 \left[\frac{Q}{PR} C_C^* \left(1 + \frac{QR}{P} \right) - C_o \right] X_m^3 + X_m^2 \left[\frac{Q}{R} C_C^* + 4 \frac{Q^2}{P} C_C^* - \frac{C_o}{P} \right] \\ + 2 Q^2 C_C^* X_m + QRC_o = 0 \end{aligned}$$

$$\text{où } E_m = E_1^0 + 120 \log X_m$$

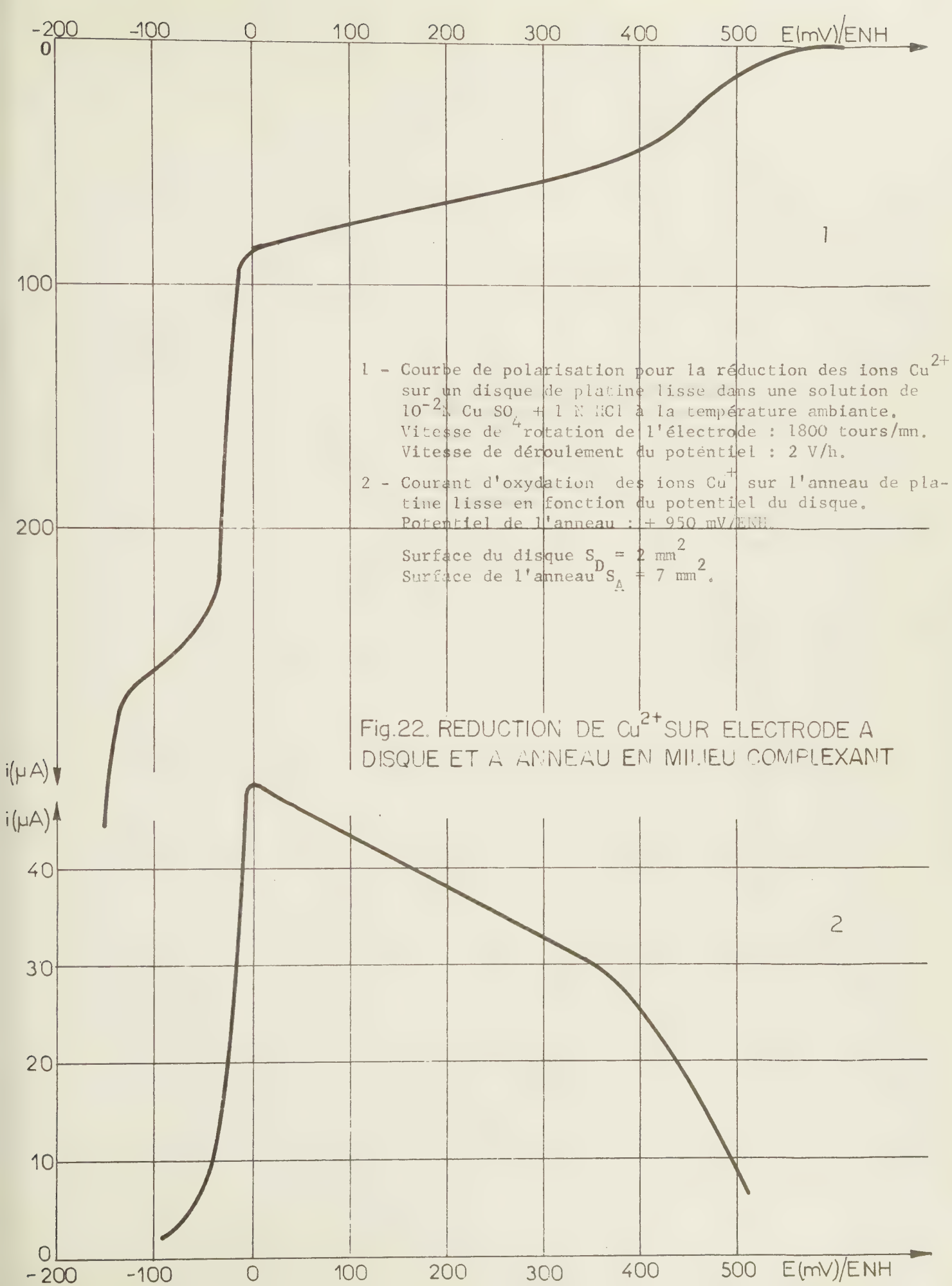
$$\text{Ici } C_o = 0,75 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$R = 10^3$$

$$m = 1,15 \cdot 10^{-2} \text{ donc } P = \frac{k_1^0}{m_o} = 104$$

$$Q = \frac{k_2^0}{m} = 4,6.$$

En prenant C_C^* égal à l'unité, le calcul nous conduit à la valeur suivante du potentiel E_m $E_m = 310 \text{ mV}$.



La valeur de la concentration maximum en intermédiaire, obtenue à partir de la formule (38), est alors de $1,5 \cdot 10^{-4}$ M, ce qui correspond à une intensité du pic obtenu sur l'anneau de $7 \mu\text{A}$.

On constate donc une certaine divergence entre les résultats expérimentaux et les valeurs obtenues ici : le pic se trouve à un potentiel inférieur de 40 mV à celui que nous venons de calculer et son intensité est 3 fois plus faible. Ceci n'a rien d'étonnant étant donné que, pour faire ce calcul, nous avons admis que C_C^* était égal à l'unité, ce qui n'est peut-être pas rigoureux (voir paragraphe III.1.2. 2ème partie). D'autre part au cours de la réduction du cuivre cuivrique, l'état de surface de l'électrode varie du fait du dépôt de cuivre et les valeurs de $\frac{k_1^0}{m}$ et $\frac{k_2^0}{m}$ pourront donc être différentes. Il y a cependant un accord semi quantitatif, dans la mesure où nous vérifions bien que l'intensité du pic, et donc la concentration maximum de l'intermédiaire au niveau du disque, sont plus faibles dans le cas de la réduction que dans celui de l'oxydation.

Remarquons enfin que, partant de la valeur expérimentale de 270 mV du potentiel du pic, on obtient à partir de la formule (38), comme valeur de $\left(C_B^*\right)_{\max}$ $7,5 \cdot 10^{-5}$ N et donc $NC_B^*_{\max}$, concentration en intermédiaire détecté sur l'anneau, $4,5 \cdot 10^{-5}$ N environ, ce qui est proche de la valeur expérimentale trouvée ($2,3 \cdot 10^{-5}$ N).

I.3.- ELECTROLYSE A POTENTIEL CONTROLE

Etant donné que l'étude théorique est plus aisée dans le cas de l'oxydation, c'est l'oxydation à potentiel contrôlé d'une électrode de cuivre de grande surface en solution sulfurique 1 M que nous avons étudiée.

La figure 24 représente le courant dû aux ions Cu^+ , obtenu sur une électrode auxiliaire de 7 mm^2 de surface tournant à 1800 tours/minute et fixée au potentiel de 650 mV/ENH, lorsque l'on oxyde au potentiel de 310 mV/ENH une électrode de cuivre de grande surface.

La concentration stationnaire en Cu^+ , correspondant à une intensité de $25 \mu\text{A}$ environ, est donc voisine de $3 \cdot 10^{-4}$ N. D'après la formule (40) donnant l'expression

de la concentration limite $C_{B,\infty}$ obtenue lors de l'oxydation d'une électrode métallique

$$\log \frac{C_{B,\infty}}{C_C^*} = \frac{E - E^0}{60}$$

on obtient ici, toujours en supposant $C_C^* = 1$, $C_{B,\infty} \approx 3,2 \cdot 10^{-4}$ N.

L'accord entre la valeur théorique et la valeur expérimentale de $C_{B,\infty}$ est donc ici très bon. Cette valeur expérimentale de $C_{B,\infty}$ est d'autre part, ainsi que nous l'avions prévu dans la partie théorique au paragraphe IV.1.2, un peu supérieure à la valeur maximum de la concentration en intermédiaire $(C_B^*)_{\max}$ obtenue lors de l'oxydation du disque de cuivre d'une électrode à disque et à anneau (qui est d'environ $2 \cdot 10^{-4}$ N).

Intéressons nous maintenant à l'évolution de la concentration de l'intermédiaire B en fonction du temps, et voyons si la courbe $C_B = f(t)$ obtenue expérimentalement peut être retrouvée à partir des valeurs des paramètres cinétiques précédemment déterminées.

Nous avons vu que l'exploitation des résultats de l'électrode à disque et à anneau (paragraphe I.2.1. 3ème partie) nous avait conduit à déterminer les valeurs des constantes intrinsèques de vitesse de transfert de charge $k_1^0 = 1,2$ et $k_2^0 = 5,3 \cdot 10^{-2}$ cm/s. Pour la valeur de m correspondant aux présentes expériences, on obtient :

$$\begin{cases} \frac{k_1^0}{m} = 104 \\ \frac{k_2^0}{m} = 4,6 \end{cases}$$

A partir de ces données et compte tenu des équations établies au paragraphe IV.1.2. 2ème partie, nous pouvons maintenant calculer la courbe théorique $C_B = f(t)$ et donc le courant correspondant $i_B = g(t)$ recueilli sur l'électrode auxiliaire. La courbe 1 de la figure 25 représente cette courbe théorique $i_B = g(t)$ dans le cas où l'on a négligé la dismutation (formule 39). Sur cette figure 25 et toujours en négligeant la dismutation on a également tracé les courbes théoriques $i_B = g(t)$ pour des valeurs quelque peu différentes des paramètres $\frac{k_1^0}{m}$ et $\frac{k_2^0}{m}$.

Nous voyons que la courbe théorique 1 présente un maximum beaucoup plus net que la courbe expérimentale, or au fur et à mesure que l'on diminue la valeur de $\frac{k_1^0}{m}$ en maintenant $\frac{k_2^0}{m}$ constant, les courbes théoriques se rapprochent de la courbe expérimentale ;

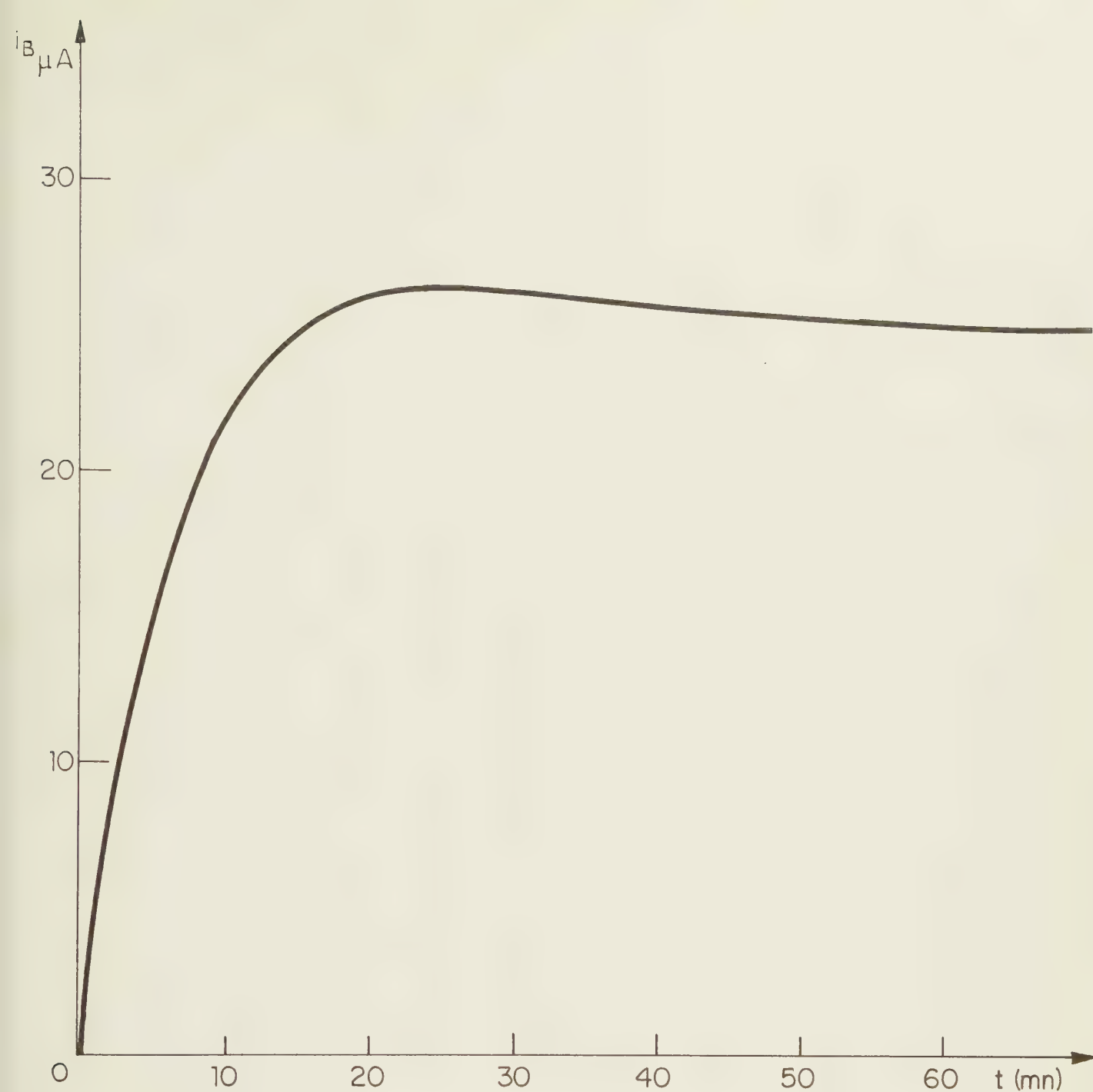


Fig.24. VARIATION EN FONCTION DU TEMPS DU COURANT D'OXYDATION DES IONS Cu^+ FORMES PAR ELECTROLYSE D'UNE ELECTRODE DE CUIVRE

Solution aqueuse de H_2SO_4 1 M

Volume de la solution $V = 80 \text{ cm}^3$

Surface de l'électrode de cuivre $S = 22 \text{ cm}^2$

$m = 1,15 \cdot 10^{-2} \text{ cm/s.}$

$$\lambda = \frac{Sm}{V} = 0,003$$

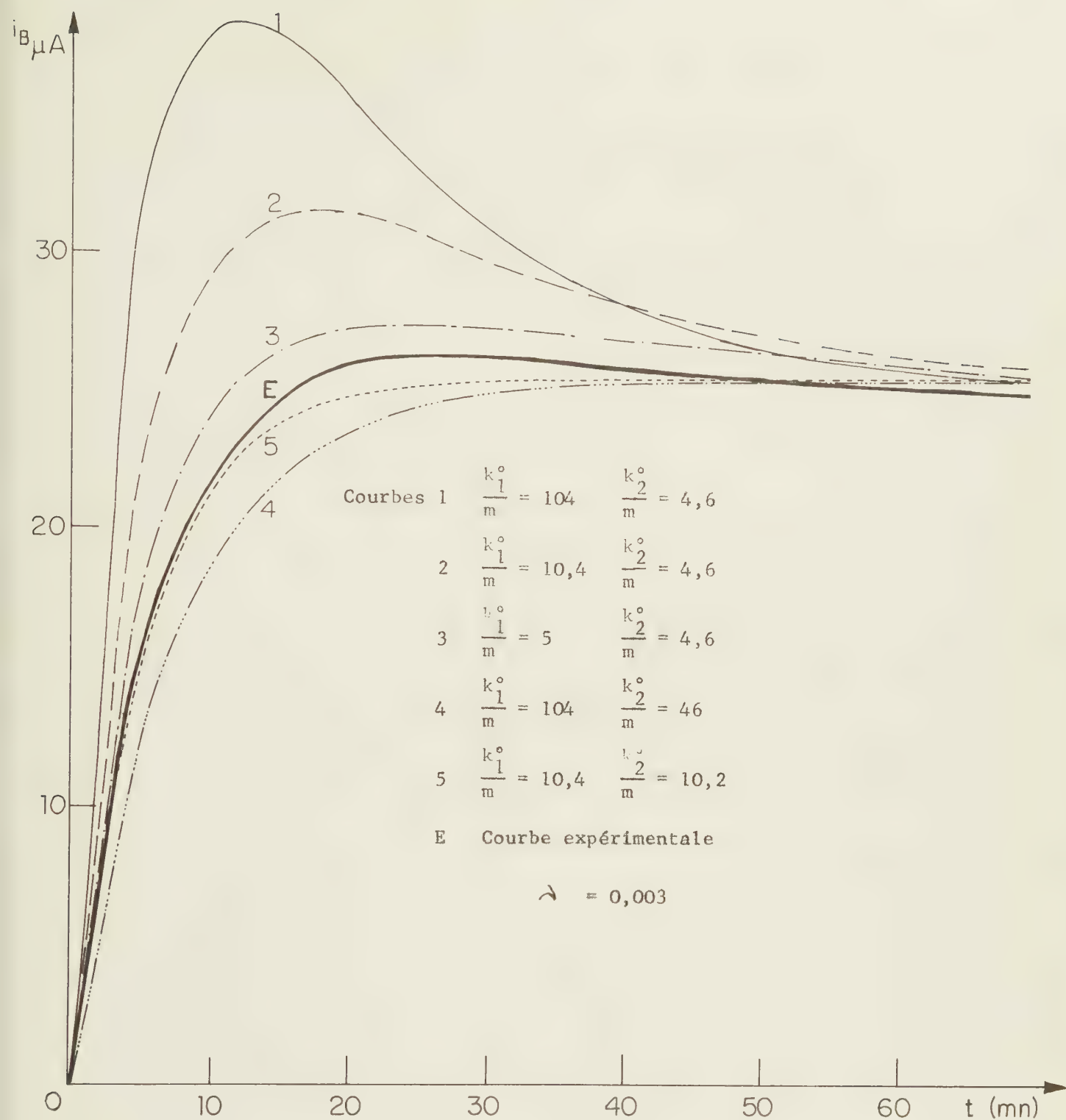


Fig.25. COURBES THEORIQUES $i_B = g(t)$ OBTENUES POUR L'OXYDATION DE L'ELECTRODE DE CUIVRE DE GRANDE SURFACE, ET POUR DIFFERENTES VALEURS DES PARAMETRES CINETIQUES

d'autre part en maintenant $\frac{k_1^0}{m}$ constant, si l'on diminue la valeur de $\frac{k_2^0}{m}$, le maximum est de plus en plus accentué.

Pour se rapprocher de la courbe expérimentale il faut donc prendre des valeurs de $\frac{k_1^0}{m}$ inférieures ou égales à 104 et des valeurs de $\frac{k_2^0}{m}$ supérieures ou égales à 4,6.

En ajustant par étapes successives les valeurs de $\frac{k_1^0}{m}$ et $\frac{k_2^0}{m}$ jusqu'à obtenir une courbe théorique $i_B = g(t)$ à peu près superposée à la courbe expérimentale (figure 26), nous avons obtenu :

$$\begin{cases} \frac{k_1^0}{m} = 4,8 \\ \frac{k_2^0}{m} = 4,6 \end{cases}$$

donc
$$\begin{cases} k_1^0 = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm/s} \\ k_2^0 = 5,3 \cdot 10^{-2} \text{ cm/s} \end{cases}$$

Les valeurs de k_1^0 sur électrode de cuivre obtenues par les deux méthodes de l'électrode à disque et à anneau et de l'électrolyse à potentiel contrôlé varient donc dans un rapport de 20, tandis que celles de k_2^0 coïncident.

Il nous semble que les valeurs de k_1^0 obtenues à partir de l'électrolyse à potentiel contrôlé sont plus proches de la réalité que celles obtenues précédemment à partir de l'électrode à disque et à anneau et cela pour les raisons suivantes .

D'abord les valeurs des constantes de vitesse sont ici voisines, ce que l'on avait déjà trouvé dans le cas du mercure et qui semble logique : il ne doit y avoir que peu de différence entre l'arrachement du premier électron et celui du second (voir paragraphe II.2.1. 2ème partie théorique). D'autre part on peut penser que pour un système électrochimique donné les valeurs de k_1^0 et k_2^0 , qui sont caractéristiques de l'échange électronique, ne doivent que peu varier avec la nature de l'électrode. La différence d'un facteur 10 que l'on observe entre les valeurs obtenues par voltammétrie sur le mercure et celles obtenues par l'électrolyse à potentiel contrôlé est relativement faible, surtout si l'on tient compte de ce que la surface réelle du cuivre est plus importante que celle du mercure.

Il reste à expliquer pourquoi les résultats de l'électrode à disque et à anneau nous donnent des valeurs trop importantes pour k_1^0 . Nous ne voyons pas d'explication à ce phénomène, sinon que la technique relative à l'électrode à disque et à anneau correspond nécessairement à des expériences en vitesse initiale, et que souvent en catalyse hétérogène il existe des divergences dans le même sens entre les expériences en régime stationnaire et en vitesse initiale.

La conséquence pratique que nous pouvons tirer de cette discussion est que, pour la détermination quantitative des paramètres cinétiques, l'électrolyse à potentiel contrôlé semble préférable à l'électrode à disque et à anneau.

En ce qui concerne la dismutation, que nous avons négligée jusqu'à présent, nous avons vu dans la partie théorique qu'elle ne devait avoir que peu d'implications sur la courbe $C_B = f(t)$, tout au moins pour les valeurs que nous avons postulées pour la constante de vitesse de dismutation ρ .

Comme nous l'avons également montré dans la partie théorique, nous avons un moyen de déterminer la valeur de cette constante ρ , ce qui nous permettra de vérifier si elle est bien de l'ordre de grandeur attendu. Pour cela, lorsque la concentration stationnaire en Cu^+ est atteinte nous arrêtons l'électrolyse et nous suivons la décroissance du courant recueilli sur l'électrode auxiliaire. On peut réaliser cette expérience de deux façons :

- On arrête l'électrolyse et on enlève l'électrode de cuivre de la solution. La concentration en ions Cu^+ (et donc le courant correspondant) diminue du fait de la réaction de dismutation $2 \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$. La courbe 1 de la figure 27 représente cette décroissance du courant $i_B = g(t)$.

La courbe 2 $\frac{1}{i_B} = g'(t)$ est bien une droite dans son début, et donc nous avons bien affaire à une réaction du deuxième ordre, mais elle s'incurve ensuite vers le haut, ce qui indique que la décroissance de i_B en fonction du temps est trop rapide : ce phénomène peut être attribué à une influence parasite de traces d'oxygène qu'il est difficile d'éliminer totalement malgré la circulation d'azote dans notre cellule d'électrolyse (cf. annexe expérimentale) ; le cuivre cuivreux disparaît alors non

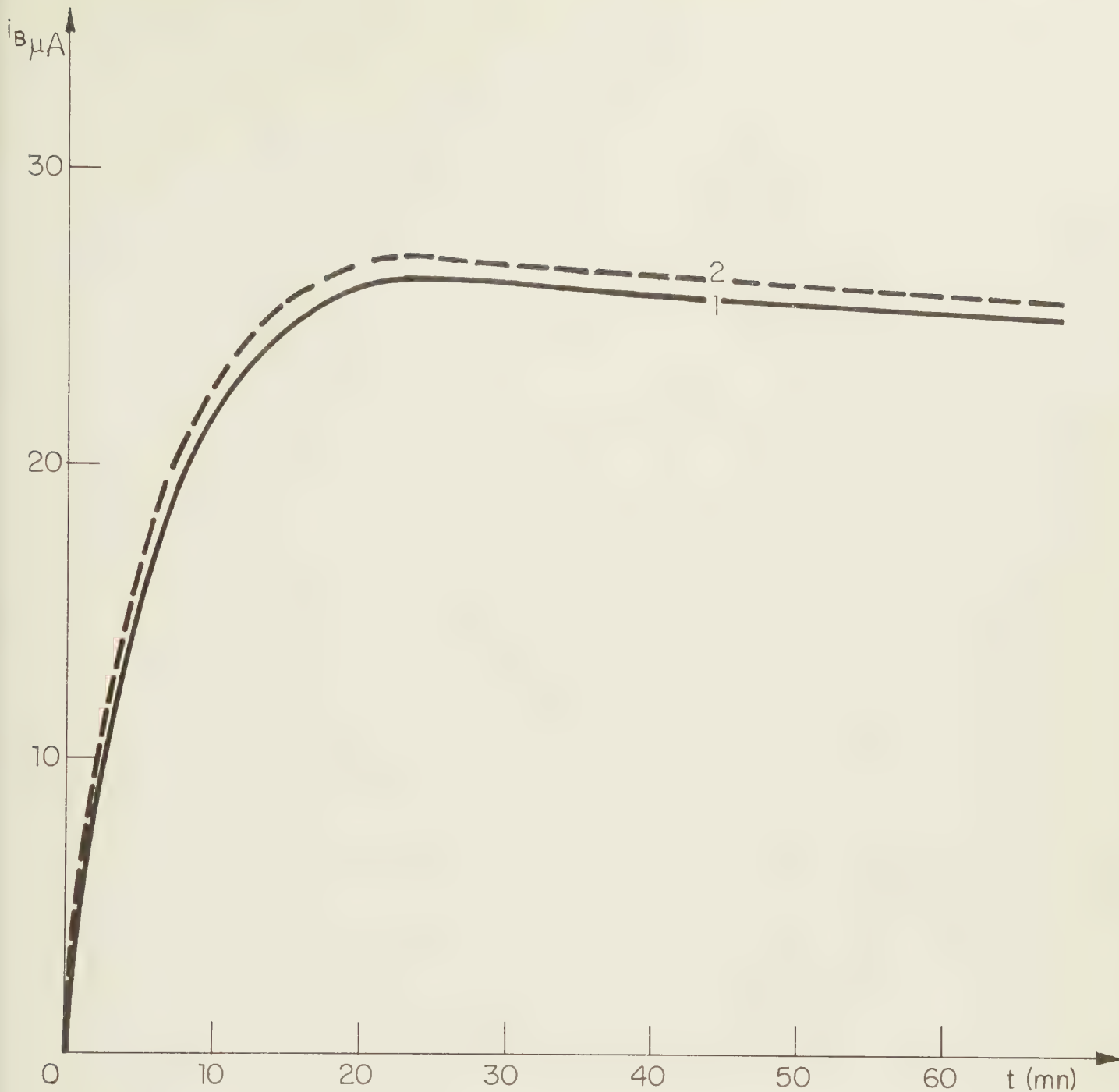


Fig. 26. COURBE THEORIQUE $i_B = g(t)$ LA PLUS PROCHE DE LA COURBE EXPERIMENTALE OBTENUE LORS DE L'OXYDATION DE L'ELECTRODE DE CUIVRE DE GRANDE SURFACE

1 ~ Courbe expérimentale

2 ~ Courbe théorique obtenue pour $\frac{k_1^0}{m} = 4,8$ $\frac{k_2^0}{m} = 4,6$ $\lambda = 0,003$

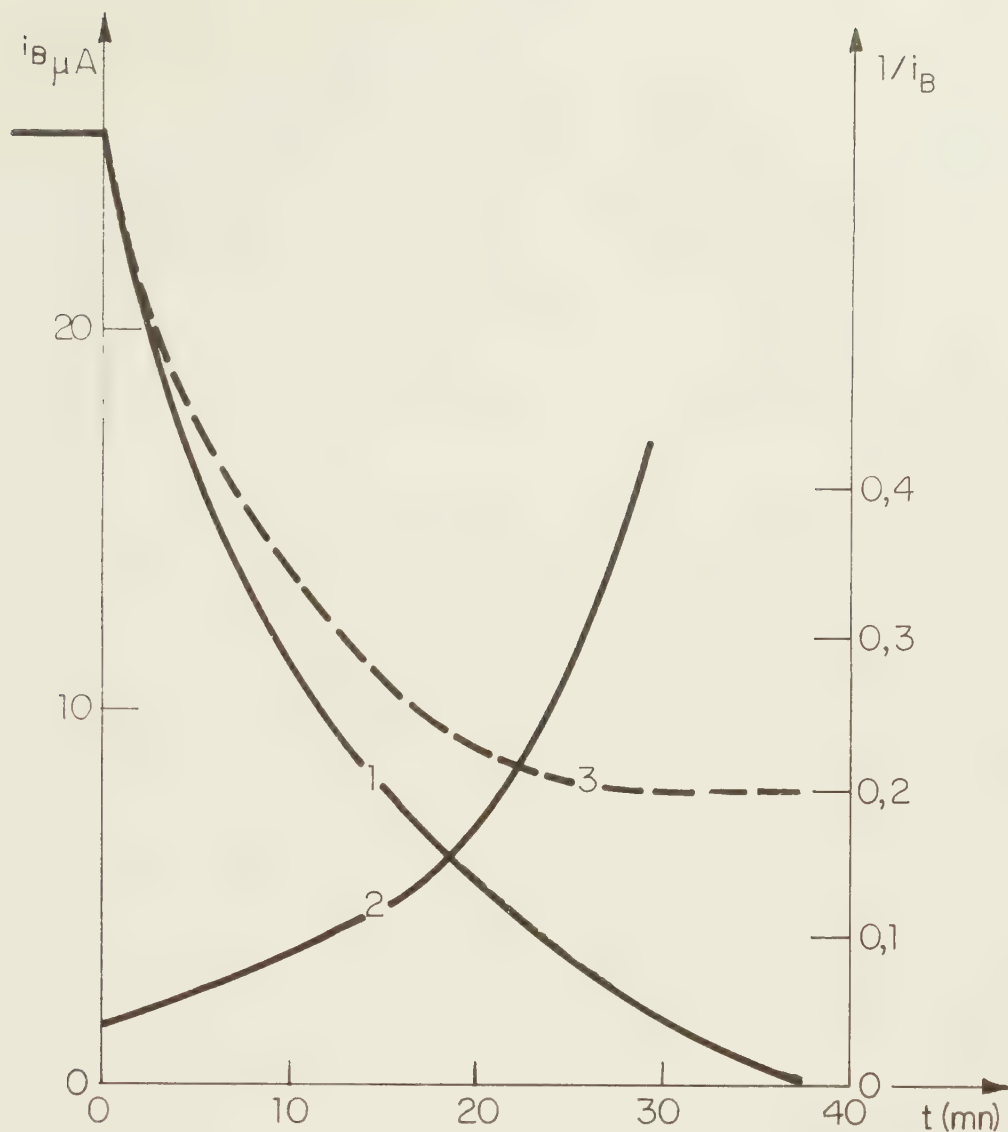


Fig.27. DECROISSANCE DU COURANT , DU AUX IONS Cu^+ , RECUEILLI SUR L'ELECTRODE AUXILIAIRE, APRES L'ARRET DE L'ELECTROLYSE DE L'ELECTRODE DE CUIVRE DE GRANDE SURFACE.

Courbe 1 - $i_B = g(t)$ électrode de cuivre retirée de la solution

Courbe 2 - $\frac{1}{i_B} = g'(t)$

Courbe 3 - $i_B = g(t)$ électrode de cuivre laissée dans la solution

$$\lambda = 0,003$$

seulement par dismutation, mais encore par oxydation par l'oxygène de l'air. Effectivement si on réduit la circulation d'azote dans la cellule le phénomène s'accroît et l'ordre 2 n'est plus observé même pour le début de la courbe.

La pente de la courbe 1 permet de déterminer la valeur de la constante de vitesse de dismutation ρ (voir paragraphe IV.2. 2ème partie) et l'on obtient :

$$\rho = 80 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

ce qui correspond bien à l'ordre de grandeur des constantes de vitesse de dismutation trouvées dans la littérature.

- Après arrêt de l'électrolyse on laisse l'électrode dans la solution. L'intensité du courant dû à l'oxydation des ions Cu^+ tend alors vers une limite finie qui correspond à l'équilibre de dismutation $2 \text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$ (courbe 3 de la figure 27). Cette intensité limite est ici de $8 \mu\text{A}$ et correspond à une concentration en Cu^+ de 10^{-4} M environ. La concentration en Cu^{2+} en fin d'expérience (concentration obtenue par oxydation de l'électrode de cuivre) étant ici de 0,04 M, on peut en déduire que :

$$\sigma = \frac{|\text{Cu}^+|^2}{|\text{Cu}^{2+}|} = \frac{10^{-8}}{0,04} = 2,5 \cdot 10^{-7}$$

Cette valeur est un peu plus faible que celle d'environ $5 \cdot 10^{-7}$ à 10^{-6} sur laquelle s'accordent divers auteurs (12, 24, 25, 26) ce qui peut être attribué comme précédemment à l'influence parasite de traces d'oxygène.

Quoi qu'il en soit elle permet de prévoir que la concentration des ions Cu^+ obtenus par simple équilibre entre le cuivre métallique et les ions Cu^{2+} , doit être suffisante pour que l'on puisse les détecter dans la solution. C'est bien ce qui a été vérifié expérimentalement (26).

I.4.- CONCLUSION

Cette étude comparée montre donc que les trois méthodes confirment bien l'existence du cuivre cuivreux. Pour chacune d'entre elles, la concordance entre la théorie et les résultats expérimentaux est satisfaisante.

En ce qui concerne l'ordre de grandeur de la concentration en ion intermédiaire, l'électrode à disque et à anneau donne des résultats plus sensibles en oxydation qu'en réduction, et l'électrolyse à potentiel contrôlé donne des résultats

encore plus sensibles. Quoiqu'il en soit les différences sont peu importantes et l'électrode à disque et à anneau reste le procédé le plus simple pour la détection de l'intermédiaire ; par contre pour la détermination quantitative des constantes de vitesse, les méthodes les plus appropriées sont soit la voltammétrie (pour l'électrode à goutte de mercure), soit l'électrolyse à potentiel contrôlé.

II - ETUDE DE DIVERS SYSTEMES MINERAUX

Nous allons maintenant chercher à mettre en évidence les ions intermédiaires susceptibles de se former au cours de réactions électrochimiques comportant l'échange de deux ou éventuellement plusieurs électrons.

En fait les systèmes envisageables sont a priori nombreux mais nous verrons dans un premier paragraphe qu'un certain nombre de conditions qui nous sont imposées (absence par exemple de réactions chimiques) nous amènent à un nombre relativement restreint de systèmes.

Pour les systèmes retenus, notre méthode expérimentale consistera tout d'abord en l'emploi de la voltammétrie ; mais, comme nous l'avons vu dans la partie théorique, si cette méthode est simple à mettre en oeuvre, elle a par contre un champ d'application restreint : en effet d'une part on est limité à l'étude de systèmes sur électrode de mercure, d'autre part même sur mercure on ne peut pas toujours trancher avec certitude sur l'existence de l'intermédiaire. Nous serons donc obligés d'utiliser en plus de la voltammétrie une des deux autres méthodes, électrode à disque et à anneau ou électrolyse à potentiel contrôlé.

Nous avons montré dans la partie théorique, et cela a été confirmé par l'étude du cuivre, que ces deux méthodes ont, pour la mise en évidence de l'intermédiaire, des performances très semblables. Nous employerons donc l'une ou l'autre en fonction de la facilité de réalisation des expériences, si bien que si dans le cas général nous allons procéder par la méthode de l'électrode à disque et à anneau, plus simple à mettre en oeuvre, dans le cas où une telle électrode sera difficile à réaliser (voir annexe expérimentale), nous utiliserons l'électrolyse.

II.1.- CHOIX DES SYSTEMES

II.1.1.- Systèmes à deux électrons

Pour sélectionner les systèmes que nous étudierons parmi tous ceux a priori envisageables, il nous a paru commode de nous référer à la classification proposée par G. CHARLOT ⁽²⁷⁾, dans laquelle les éléments sont classés selon leurs propriétés en solution aqueuse (cette classification est bien sûr très voisine de la classification

périodique de MENDELEIEV).

Un certain nombre de conditions restrictives nous sont imposées par le fait que nous voulons que deux électrons interviennent, que nous travaillons en milieu aqueux et que nous désirons exclure toute réaction chimique (en particulier les réactions conduisant à la formation d'oxydes ou d'hydroxydes, ce qui nous amènera à des conditions restrictives de pH) ; de plus il ne faut pas que le composé étudié soit trop oxydant ou trop réducteur (en particulier pour qu'il n'y ait pas de réaction parasite de décomposition de l'eau).

Indépendamment de ces critères de sélection, il était évidemment intéressant de voir si l'existence de l'ion intermédiaire avait déjà été suggérée dans la littérature, ce qui pouvait nous encourager pour notre étude.

Le tableau ci-après résume ces considérations et montre que l'on peut sélectionner les systèmes suivants : Tl^{3+}/Tl^{+} , Ni^{2+}/Ni , Co^{2+}/Co , Cd^{2+}/Cd , Cu^{2+}/Cu , Pb^{2+}/Pb , et Sn^{2+}/Sn .

Précisons maintenant les données bibliographiques des systèmes retenus. En ce qui concerne le thallium, on connaît l'existence de $Tl Br_2$ à l'état solide⁽¹²⁾. L'ion $Tl II$ quant à lui n'a jamais été mis en évidence au sein d'une solution, mais son existence a été déduite soit d'études chimiques sur l'ion Tl^{3+} en tant qu'oxydant (28, 29), soit plus fréquemment d'études électrochimiques basées sur l'analyse des courbes intensité - potentiel. Or le système Tl^{3+}/Tl^{+} étant fortement oxydant ($E^0 = 1250 \text{ mV/ENH}$), il n'est pas possible de tracer les courbes intensité - potentiel sur l'électrode à goutte de mercure et l'on est obligé d'avoir recours à des électrodes solides qui, comme nous l'avons dit dans la 1ère partie, donnent des résultats moins précis ; d'autre part l'analyse même des courbes intensité - potentiel effectuée par les divers auteurs^(30, 31, 32, 33) repose sur un certain nombre d'approximations⁽³⁴⁾ en ne tenant pas compte de l'ensemble de la compétition entre les diverses étapes de transfert de masse et de transfert de charge que nous nous sommes efforcés d'analyser en détail dans la partie théorique. Pour ces diverses raisons on peut mettre en doute les résultats obtenus et penser qu'outre la nécessité de reprendre l'analyse des courbes intensité - potentiel, il serait nécessaire de mettre en oeuvre une méthode plus directe de mise en évidence de l'intermédiaire, telle l'électrode à disque et à anneau

Groupe	Elément	Système	pH d'exis- tence des ions libres	Raisons d'élimination	Existence de l'intermédiaire dans la littérature
Alcalino- terreux	Ca	Ca ²⁺ /Ca	tout pH	trop réducteur	
	Sr	Sr ²⁺ /Sr	tout pH	trop réducteur	
	Ba	Ba ²⁺ /Ba	tout pH	trop réducteur	
	Mg	Mg ²⁺ /Mg	tout pH	trop réducteur	
Ammo- niaque	Be	Be ²⁺ /Be	tout pH	trop réducteur	12-28-29-30-31-32-33-34
	Fe	Fe ²⁺ /Fe	pH < 8	trop réducteur pas d'ions libres	
	Cr	Cr ²⁺ /Cr	pH < 6		
	Ti	Ti II/Ti	aucun pH		
	Tl	Tl ³⁺ /Tl ⁺	pH < 1		
Zinc	Mn	Mn VI/Mn IV	aucun pH	pas d'ions libres pas d'ions libres trop réducteur	35-36-37-38-39-40-41 44-45-46-47 12-48-49-50-51-52-53 11-15-16-17-18-19-20
		Mn IV/Mn II	aucun pH		
		Mn ²⁺ /Mn	pH < 8		
	Ni	Ni ²⁺ /Ni	pH < 7	trop réducteur	
	Co	Co ²⁺ /Co	pH < 7		
	Zn	Zn ²⁺ /Zn	pH < 7		
	Cd	Cd ²⁺ /Cd	pH < 8		
Cu	Cu ²⁺ /Cu	pH < 3			
Plomb- bismuth- mercure	Pb	Pb ²⁺ /Pb	pH < 7	pas d'ions libres pas d'ions libres	48-50-51-52
	Hg	Pb IV/Pb II Hg II/Hg	aucun pH aucun pH		
Arsenic	As	As V/As III	aucun pH	pas d'ions libres pas d'ions libres pas d'ions libres	48-54-55
	Sb	Sb V/Sb III	aucun pH		
	Sn	Sn IV/Sn II	aucun pH		
		Sn ²⁺ /Sn	pH < 1,5		
	Ge	Ge IV/Ge ²⁺	aucun pH	pas d'ions libres trop réducteur	
	V	V ²⁺ /V	pH < 4		
Mo	Mo V/Mo III	aucun pH	pas d'ions libres		
Métaux précieux	Au	Au III/Au I	aucun pH	pas d'ions libres pas d'ions libres pas d'ions libres pas d'ions libres	
	Pd	Pd IV/Pd II	aucun pH		
	Pt	Pt IV/Pt II	aucun pH		
		Pt II/Pt	aucun pH		

ou l'électrolyse à potentiel contrôlé. Cependant, comme nous l'avons vu dans la partie théorique, dans ce cas d'un système soluble il est peu probable que l'on puisse déceler par nos procédés électrochimiques l'intermédiaire, masqué la plupart du temps soit par le produit initial, soit par le produit final (il suffit pour le savoir de vérifier la position relative des courbes d'oxydation du réducteur et de réduction de l'oxydant).

Dans le cas du nickel, il faut tout d'abord signaler que plusieurs complexes de l'ion Ni (I) ont été préparés chimiquement et identifiés, notamment ceux faisant intervenir les complexants CN^- ⁽³⁵⁾ ou triphényl phosphine ⁽³⁶⁾ ; dans le cas des complexes faisant intervenir la triphényl phosphine et en milieu acétonitrile, l'étude électrochimique à partir de Ni^{2+} montre l'existence de deux vagues chacune à un électron, ce qui confirme l'existence de Ni I ⁽³⁷⁾.

En l'absence de complexant et toujours en milieu acétonitrile, le Ni I a également été postulé lors de l'oxydation d'une électrode de nickel car il a pu être dosé colorimétriquement après addition d'iodure de potassium ⁽³⁸⁾.

Dans les sels fondus, divers auteurs suggèrent aussi l'existence de Ni I. TOMSKIKH en particulier ⁽³⁹⁾, travaillant dans un mélange équimolaire de KCl et NaCl fondus, explique la formation d'un dépôt métallique sur la cathode à un potentiel supérieur au potentiel attendu, par le fait que NiCl_2 serait réduit en Ni I qui, en se dismutant, conduirait à la formation de nickel.

Pour ce qui est du milieu aqueux, les preuves de l'existence de Ni I sont indirectes. FRANKLIN et GOODWYN ⁽⁴⁰⁾, oxydant une électrode de nickel et suivant la formation de Ni^{2+} colorimétriquement en présence d'iode, constatent que la concentration de Ni^{2+} en solution ainsi décelée est inférieure à celle que l'on aurait si tout le nickel passait à l'état de Ni^{2+} , et en déduisent la formation de Ni I. Enfin SANBORN et ORLEMANN ⁽⁴¹⁾, considérant la réduction de Ni II sur électrode de mercure en milieu HCl - NaCl, déduisent de la comparaison des courants de diffusion observés avec les courants attendus compte tenu des valeurs des coefficients de diffusion mesurés directement ^(42, 43) et de leur variation avec la concentration du sel indifférent, qu'il y a formation de Ni I ; ils mettent ce Ni I en évidence par sa réaction avec le bromate.

La situation pour le cobalt est comparable à celle du nickel. Plusieurs complexes de Co I ont été préparés chimiquement, notamment les complexes tétraédriques, qui ont aussi été obtenus par voie électrochimique⁽⁴⁴⁾.

D'autre part dans une solution de sulfate de sodium, l'étude polarographique du complexe tétracyano-mono éthylène diamine du cobalt III a montré à MAKI et OKAWA⁽⁴⁵⁾ que sa réduction en cobalt métallique se fait, si l'on opère en présence d'éthylène diamine, en passant par le complexe de Co I.

En milieu aqueux et en présence de KSCN comme complexant KYRIACOU suppose⁽⁴⁶⁾ sur la base d'études polarographiques, l'existence d'un complexe thiocyané de Co I dont la stabilité augmenterait quand la température diminue ; cependant ces résultats sont mis en doute par PERONE et GUTKNECHT⁽⁴⁷⁾.

En ce qui concerne le cadmium, le plomb et l'étain, nous trouvons beaucoup moins de références quant à l'existence des intermédiaires de moindre valence.

D'après LATIMER⁽¹²⁾, on aurait identifié les composés de Cd I, Cd₂O et Cd₂Cl₂, dans lesquels Cd₂²⁺ serait capable de réduire l'eau, ce dont on peut en déduire que :



L'existence du solide Pb₂O, postulée par certains, est mise en doute par d'autres auteurs.

Les ions Cd₂²⁺, Pb⁺ et Sn₂⁺ ont été identifiés par MUNDAY et CORBETT⁽⁴⁸⁾ lors de la réduction de Cd²⁺, Pb²⁺ et Sn²⁺ dans Na Al Cl₄ fondu. Ce résultat est, pour ce qui est du cadmium, confirmé par POTTS, BARNES et CORBETT⁽⁴⁹⁾ travaillant dans les tétrachloro-aluminates de sodium ou de cadmium fondus.

D'autre part BAXENDALE, DIXON, KEENE et STOTT^(50, 51, 52) étudiant la réaction des électrons solvatés avec les ions Pb²⁺ et Cd²⁺ entre autres, ont montré par une étude spectrophotométrique l'apparition transitoire d'intermédiaires qui seraient les ions Cd⁺ et Pb⁺ (les mêmes auteurs ont également identifié Ni⁺ et Co⁺).

Cependant ces mises en évidence de Pb I, Cd I et Sn I concernent des milieux ou des états très particuliers et, pour ce qui est du milieu aqueux, nous n'avons pratiquement rien trouvé.

LOVRECEK⁽⁵³⁾ a étudié la réduction de Cd^{2+} sur goutte de mercure et trouve une pente de 30 mV, ce qui, comme nous l'avons vu dans la partie théorique, ne permet pas de trancher pour un schéma consécutif. Il explique cette valeur de la pente en faisant intervenir la dismutation. Comme nous l'avons dit dans la partie théorique, nous mettons en doute cette hypothèse.

D'autre part si RUMPEL, DAVIDSON et KLEINBERG⁽⁵⁴⁾ étudiant la dissolution d'une électrode soit d'étain métallique, soit d'amalgame d'étain, supposent qu'en présence de ClO_4^- ou NO_3^- il y a production de Sn I, oxydé chimiquement en Sn II par le chlorate ou le nitrate, STRAUMANIS et DUTTA⁽⁵⁵⁾ arrivent au résultat contraire.

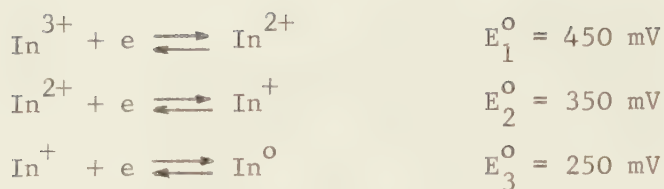
En plus de ces données quant à l'existence éventuelle de Cd I, Pb I et Sn I, on peut ajouter l'analogie avec les systèmes du cuivre précédemment étudié (pour le cadmium) et du mercure pour lequel Hg_2^{2+} est bien connu (pour le plomb).

II.1.2.- Systèmes à trois électrons

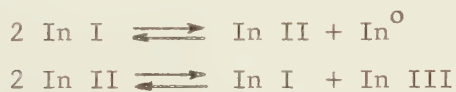
La littérature nous fournissant un très grand nombre de références quant à l'existence d'ions intermédiaires lors de la réduction des ions In^{3+} ou de l'oxydation de l'indium métallique, nous allons joindre à cette étude des systèmes à deux électrons l'étude du système à trois électrons In^{3+}/In et celle des systèmes voisins Al^{3+}/Al et Ga^{3+}/Ga .

Revenons ici sur les données bibliographiques relatives à ces divers systèmes.

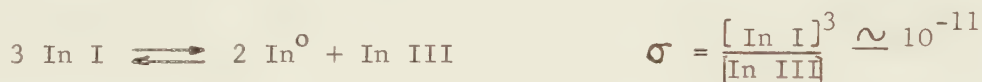
En ce qui concerne l'indium, d'après LATIMER⁽¹²⁾, on connaît l'existence des composés In Cl et In Cl_2 ou $\text{In}_2 \text{Cl}_4$ de In I et de In II ; la réaction de ces chlorures avec l'eau chaude permet de déterminer approximativement les potentiels normaux des systèmes élémentaires :



L'existence des ions correspondant en solution a fait l'objet de nombreuses discussions. Tous les auteurs s'accordent pour penser qu'il s'agit d'un processus consécutif^(56, 57, 58) mais pour certains l'ion In II est le plus stable^(59, 60, 61, 62, 63) alors que pour d'autres c'est l'ion In I^(64, 65, 66, 67, 68, 69, 70), ces complications provenant de la réaction éventuelle de In I sur les ions H^+ de la solution^(67, 68, 69) ou de la dismutation possible de In I en In^0 et In II et de In II en In I et In III^(64, 65, 66, 71, 72, 73) :



En admettant que In I est le plus stable, la constante d'équilibre de la réaction globale de dismutation est de⁽⁶⁶⁾ :



Les preuves les plus sûres de l'existence des intermédiaires nous paraissent avoir été apportées par les études basées soit sur l'électrode à disque et à anneau, soit sur l'électrolyse à potentiel contrôlé.

KISS^(74, 75), détectant par potentiométrie sur l'anneau d'une électrode à disque et à anneau l'intermédiaire susceptible de se former lors de l'oxydation du disque d'indium, a montré le passage par trois étapes successives, l'addition du troisième électron constituant l'étape limitative.

D'autre part lors de l'oxydation à potentiel contrôlé d'une électrode d'indium VISCO⁽⁷⁶⁾ a détecté polarographiquement en solution l'ion In I formé.

Enfin MOLODOV, MARKOS'YAN, PCHEL'NIKOV et LOSEV⁽⁷²⁾, toujours en oxydant à potentiel contrôlé une électrode d'indium, cela en présence d'une nappe de mercure

placée au fond de la cellule d'électrolyse, ont constaté que si l'on oxyde cette nappe de mercure l'électrolyse étant achevée, on obtient une vague identique à celle de l'amalgame d'indium : il existe donc un intermédiaire qui se dismute en donnant entre autre de l'indium métallique, qui se dissout dans le mercure.

En ce qui concerne l'aluminium, on ne connaît pas de composés correspondant à l'un quelconque des intermédiaires. Mais d'après LATIMER⁽¹²⁾, l'état I instable correspondrait à un intermédiaire de l'oxydation de l'aluminium dans l'ammoniaque liquide. GARREAU et EPELBOIN⁽⁷⁷⁾ ont effectivement été amenés à supposer l'existence de Al I lors de la dissolution de l'aluminium en solution de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Pour le gallium, l'oxyde Ga_2O serait formé⁽¹²⁾ par réduction de l'oxyde +3 par le métal à haute température. D'autre part lors de l'oxydation du gallium liquide dans la soude 1 N à 35°C, CORBETT^(78, 79) constate l'existence de Ga I en faible quantité.

II.2.- RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.2.1.- Voltammétrie

Nous avons tracé les courbes intensité - potentiel sur l'électrode à goutte de mercure des ions Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , et Sn^{2+} . Ces polarogrammes ont été réalisés sans ajouter de supprimeurs de maximum qui déforment les courbes⁽¹¹⁾, empêchant de ce fait leur analyse.

Pour l'ion Tl^{3+} , qui oxyde le mercure, nous n'avons évidemment pu étudier que son polarogramme sur électrode solide (platine).

Pour les systèmes In^{3+}/In , Al^{3+}/Al et Ga^{3+}/Ga , nous n'avons pas analysé les polarogrammes, n'ayant pas établi l'équation théorique des courbes intensité - potentiel pour les systèmes à trois électrons (d'ailleurs les polarogrammes de ces ions présentent dans les trois cas des maxima polarographiques très importants qui rendraient impossible toute étude précise de leur forme).

La cellule utilisée pour réaliser ces expériences est décrite dans l'annexe expérimentale, de même que le montage électrique (figure 1), dont nous avons déjà parlé, et que les produits chimiques.

Les figures 28 à 33 donnent les polarogrammes ainsi obtenus, et leurs transformées logarithmiques.

L'étude logarithmique de la courbe de réduction de l'ion Tl^{3+} sur électrode de platine lisse (figure 28) montre une vague pure de pente 120 mV environ, ce qui est en accord avec les résultats de ULSTRUP⁽³²⁾ ; cette vague, d'équation 31, laisse présager un schéma consécutif (paragraphe II.2.1. 2ème partie). Nous avons représenté sur la figure 7 les zones correspondant aux diverses équations des systèmes consécutifs ; l'équation 31 correspond à la zone 5 de la figure 7 si bien que, en admettant que les paramètres cinétiques des deux réactions élémentaires sont égaux (paragraphe II.2.1. 2ème partie), la pente de 120 mV permet de déduire que :

- les paramètres cinétiques $\frac{k^O}{m}$ sont peu élevés ($\frac{k^O}{m} < 10^2$ environ),
- la différence des potentiels normaux $E_2^O - E_1^O$ est supérieure à 180 mV.

Nous savons d'autre part que :

$$E_1^O + E_2^O = 2 E^O \quad \text{avec} \quad E^O = 1250 \text{ mV/ENH d'après la figure 34.}$$

Des deux relations :

$$\begin{cases} E_2^O - E_1^O > 180 \text{ mV} \\ E_1^O + E_2^O = 2500 \text{ mV} \end{cases}$$

nous pouvons tirer :

$$E_2^O > 1340 \text{ mV et } E_1^O < 1160 \text{ mV.}$$

D'autre part l'équation 31 de la courbe nous donne la relation suivante entre le potentiel de demi-vague et les paramètres thermodynamiques et cinétiques du premier système élémentaire :

$$E_{1/2} = E_1^O + 120 \log \frac{k_1^O}{m}$$

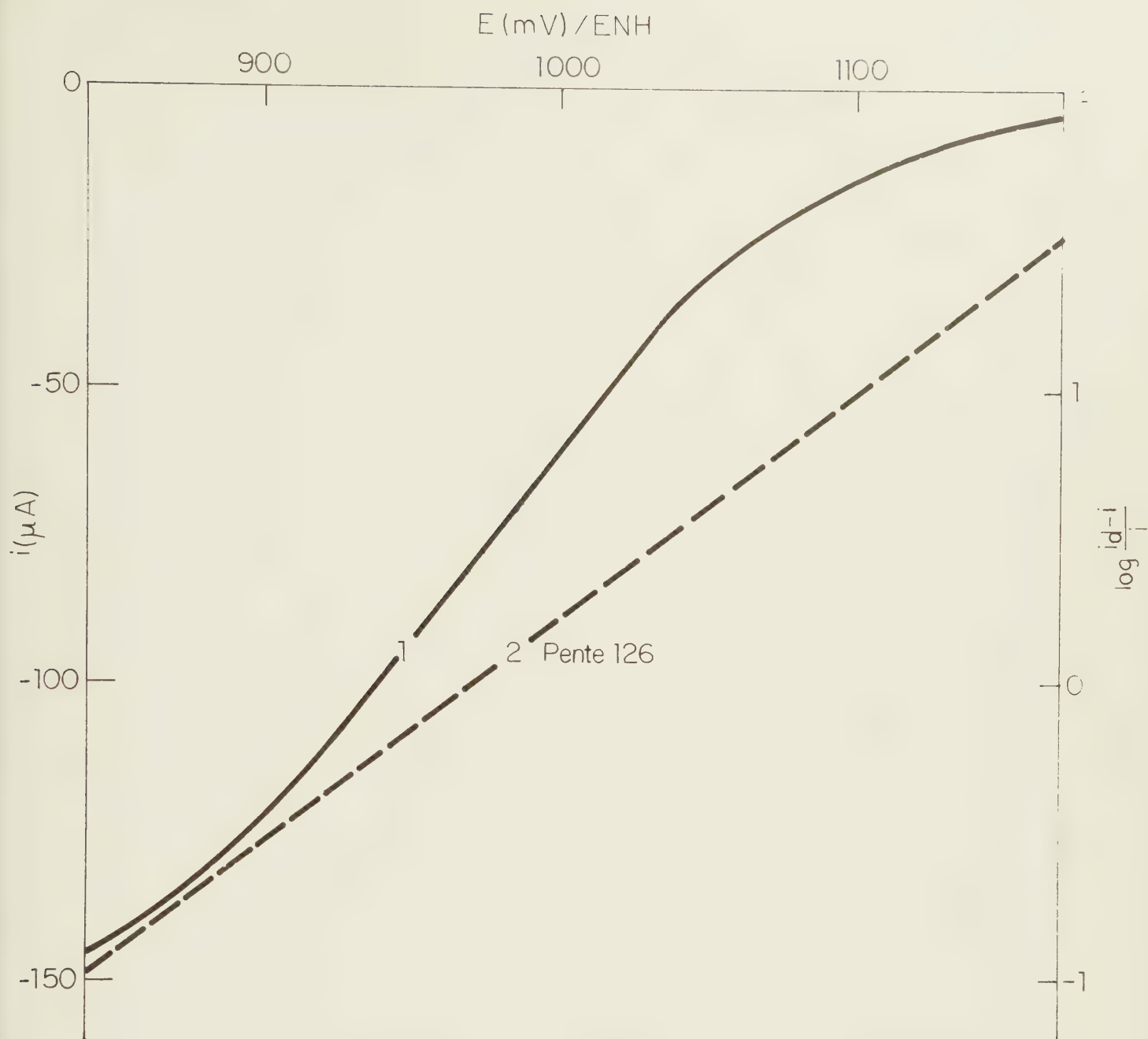


Fig. 28. REDUCTION DE Tl^{3+} SUR ELECTRODE DE PLATINE

1 - Courbe intensité potentiel

2 - Transformée logarithmique

Solution aqueuse de Tl^{3+} 10^{-3} M dans H_2SO_4 2 N.

Réduction sur électrode de platine de surface $7,10^{-2}$ cm^2 tournant à 1800 tours/mn.

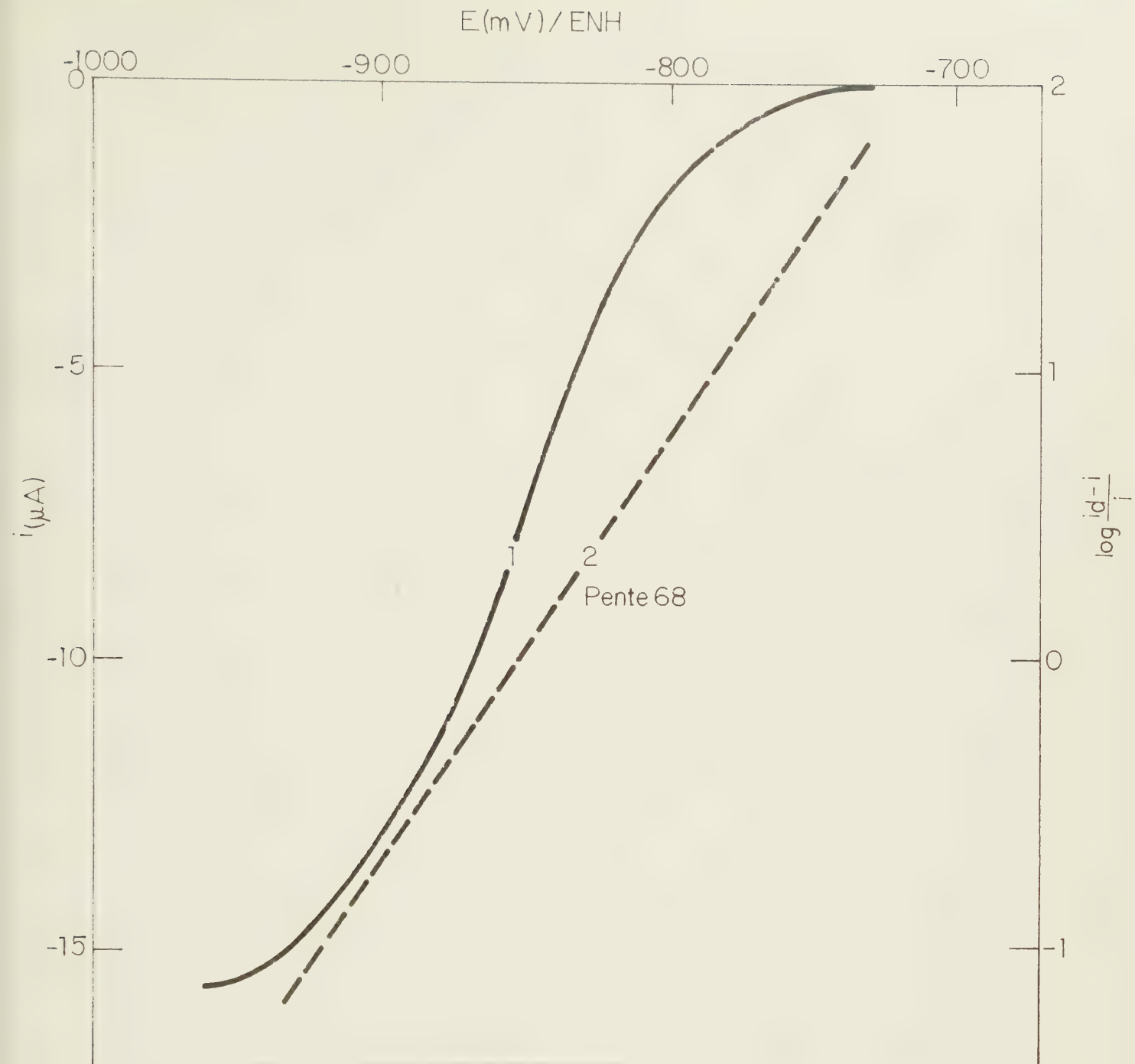


Fig.29. REDUCTION DE Ni^{2+} SUR ELECTRODE A GOUTTE DE MERCURE

1 - Courbe intensité-potentiel

2 - Transformée logarithmique

Solution aqueuse de NiSO_4 10^{-3} M dans Na_2SO_4 10^{-1} M à pH = 5.

Temps de goutte : 3 s.

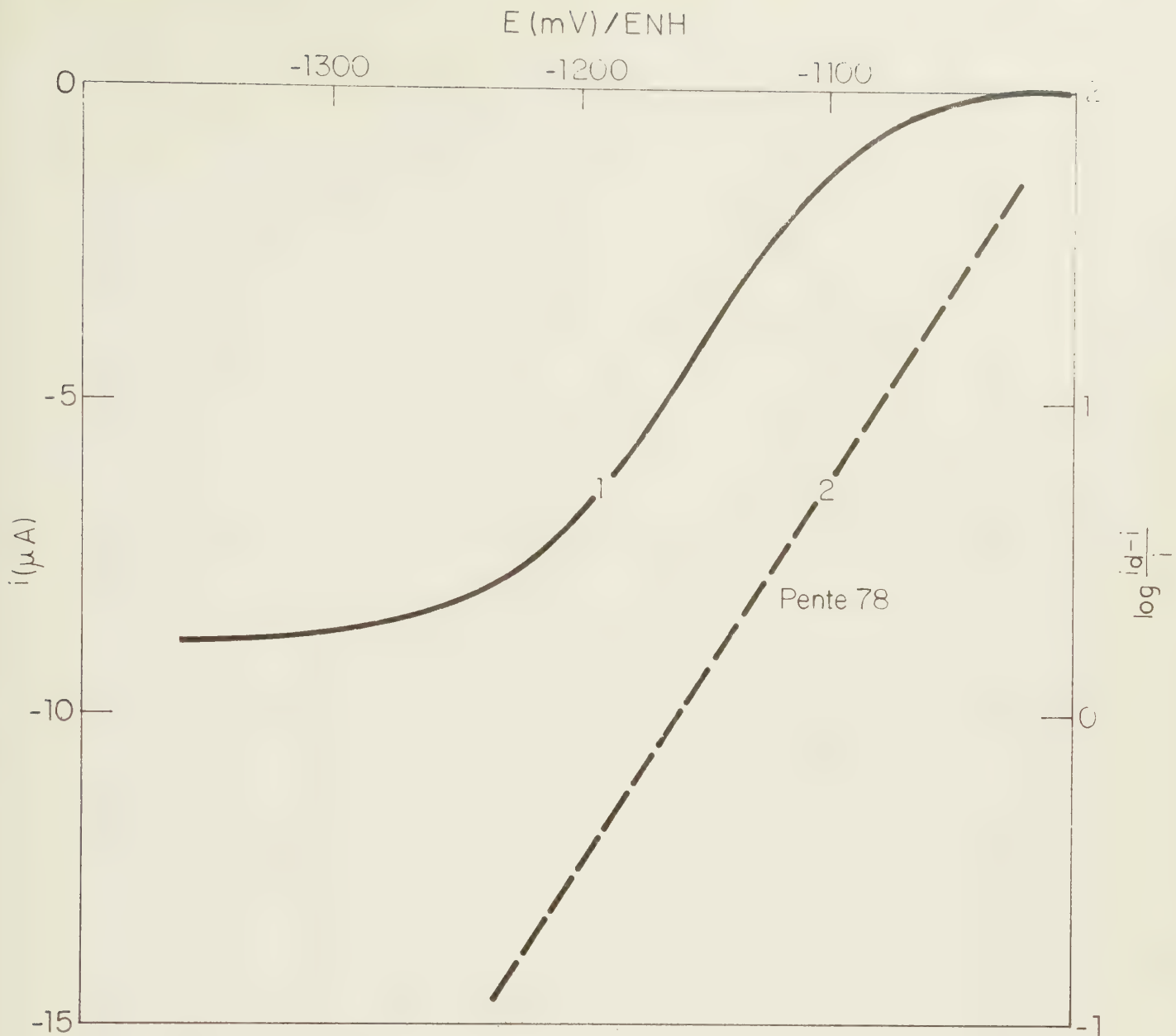


Fig. 30. REDUCTION DE Co^{2+} SUR ELECTRODE A GOUTTE DE MERCURE

1 - Courbe intensité-potentiel

2 - Transformée logarithmique

Solution aqueuse de $\text{CoCl}_2 \cdot 10^{-3}$ M dans $\text{NaClO}_4 \cdot 10^{-1}$ M à $\text{pH} = 5$.

Temps de goutte : 3,5 s.

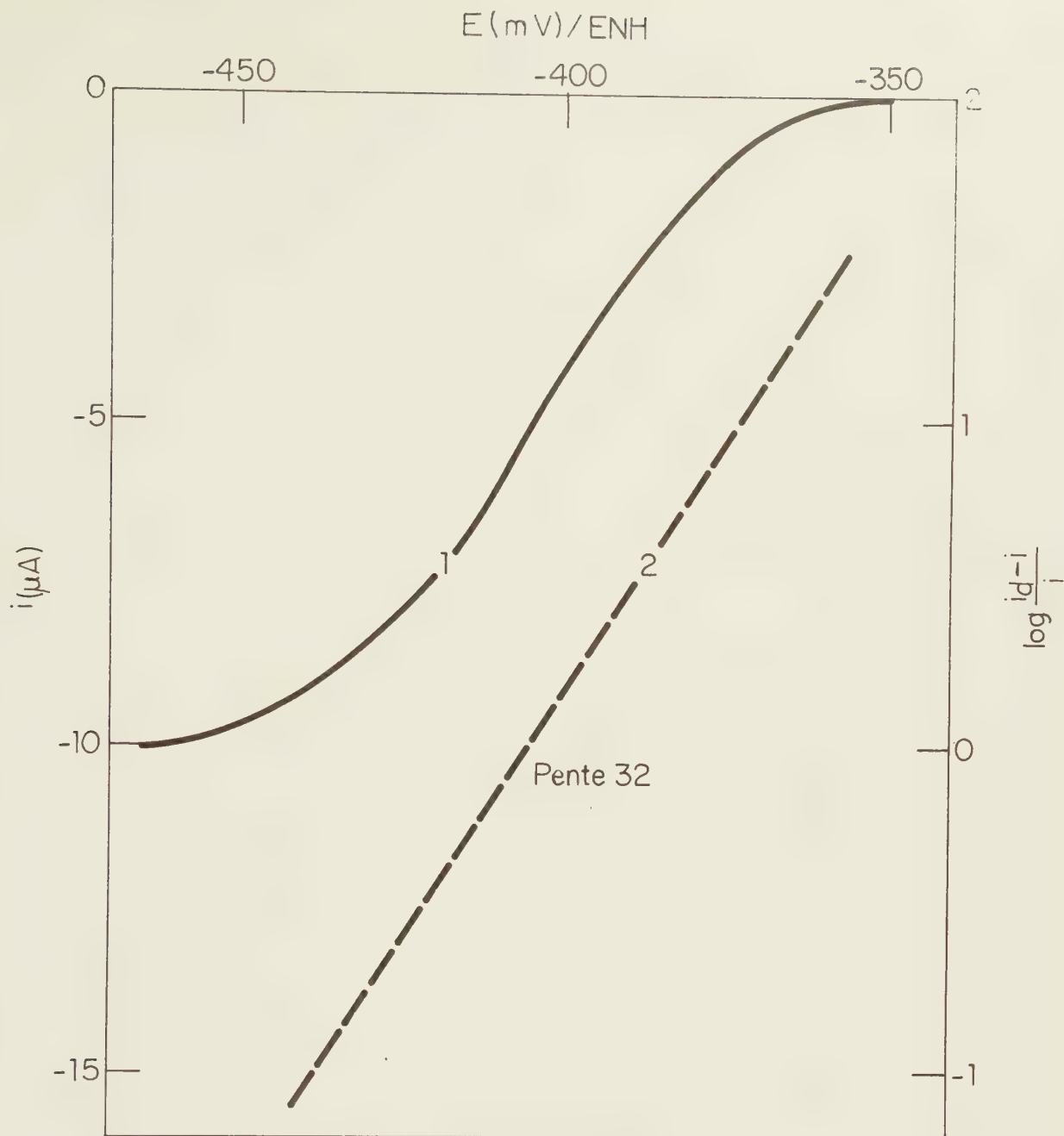


Fig.31. REDUCTION DE Cd^{2+} SUR ELECTRODE A GOUTTE DE MERCURE.

1 - Courbe intensité-potentiel

2 - Transformée logarithmique

Solution aqueuse de Cd^{2+} 10^{-3} M dans $HClO_4$ 10^{-1} N.

Temps de goutte : 3 s.

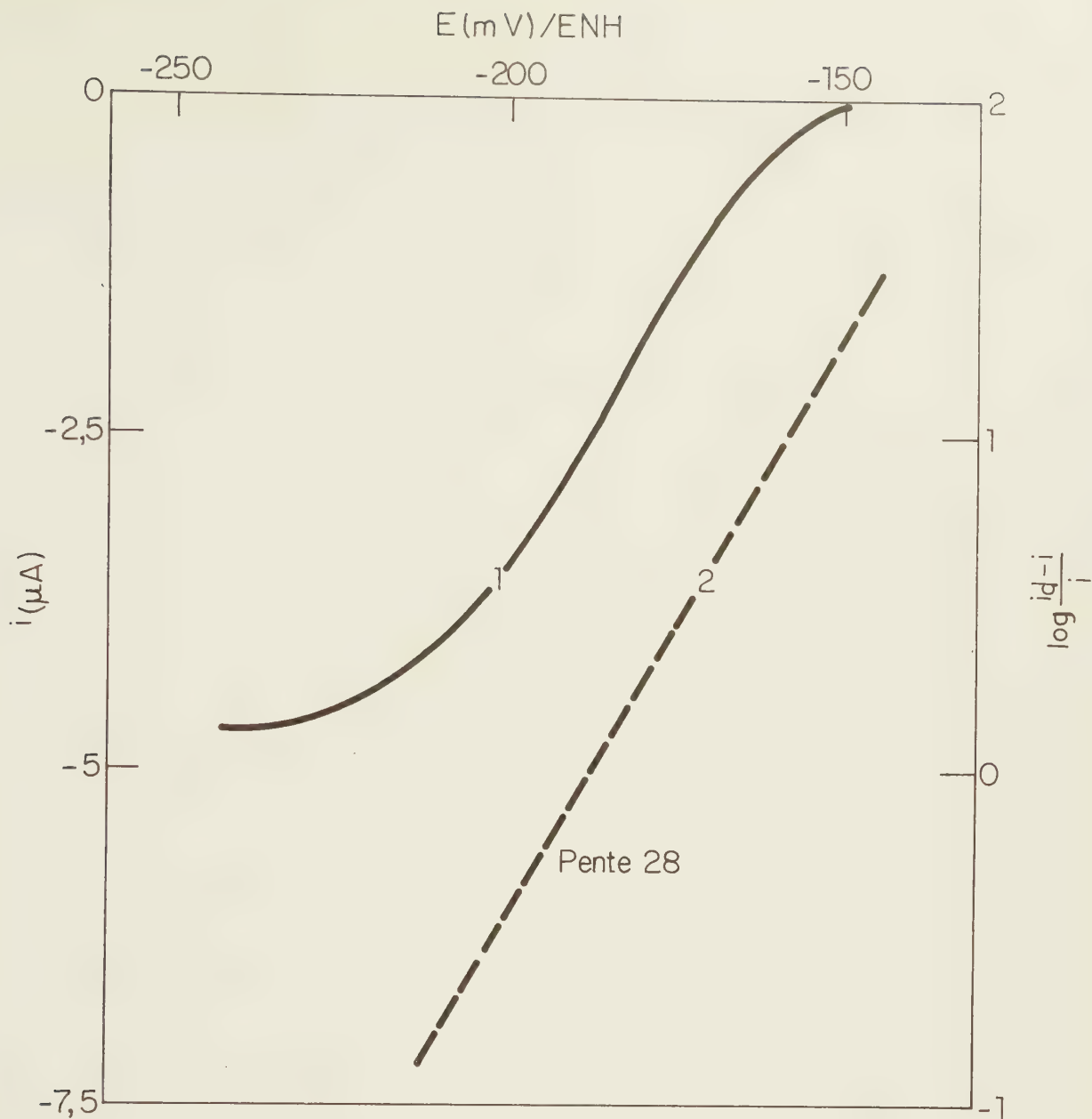


Fig.32. REDUCTION DE Pb^{2+} SUR ELECTRODE A GOUTTE DE MERCURE

1 - Courbe intensité-potentiel

2 - Transformée logarithmique

Solution aqueuse de Pb^{2+} $5 \cdot 10^{-5}$ M dans $HClO_4$ 10^{-1} N.

Temps de goutte 3 s.

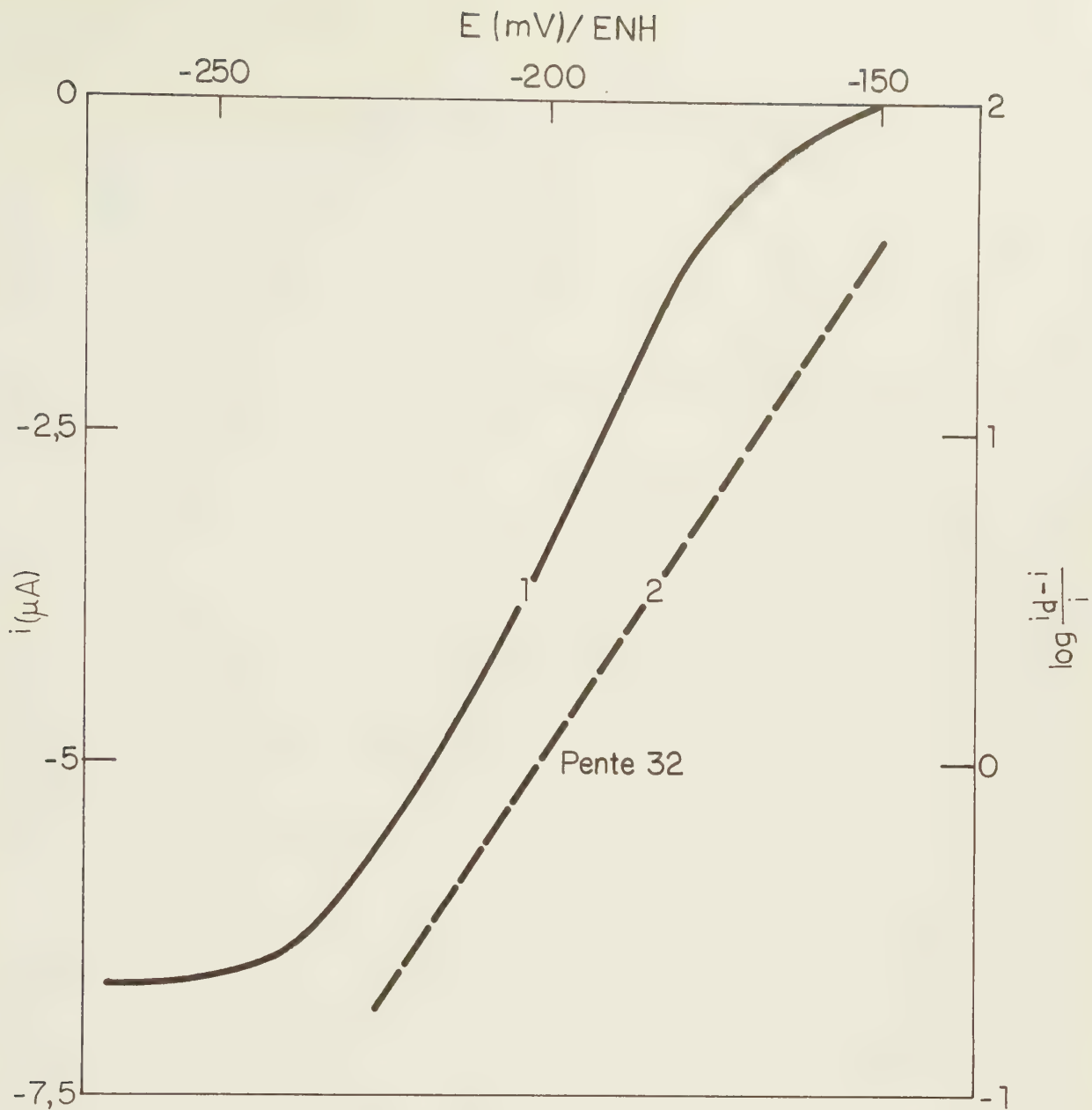


Fig.33. REDUCTION DE Sn^{2+} SUR ELECTRODE A GOUTTE DE MERCURE

1 - Courbe intensité-potentiel

2 - Transformée logarithmique

Solution aqueuse de $\text{Sn}^{2+} \frac{10^{-3}}{3}$ M dans HClO_4 10^{-1} N

Temps de goutte 3 s.

Or
$$\left\{ \begin{array}{l} E_{1/2} = 960 \text{ mV (figure 24)} \\ \frac{k_1^0}{m} < 10^2 \end{array} \right.$$

d'où nous déduisons que :

$$E_1^0 > 720 \text{ mV.}$$

Cette étude nous permet donc de donner un ordre de grandeur des potentiels normaux des deux systèmes élémentaires :

$$\left\{ \begin{array}{l} 720 \text{ mV} < E_1^0 < 1160 \text{ mV} \\ E_2^0 > 1340 \text{ mV} \end{array} \right.$$

Pour ce qui est des ions Ni^{2+} et Co^{2+} , les polarogrammes obtenus (figures 29 et 30) ont des transformées logarithmiques linéaires dont les pentes de 68 mV et 78 mV ne correspondent à aucune des formes de l'équation d'un système consécutif. On doit remarquer que le nickel et le cobalt sont tous deux insolubles dans le mercure, si bien que les polarogrammes sont sensiblement perturbés par le dépôt des métaux. On ne peut donc rien tirer de leur étude.

Pour les ions Cd^{2+} , Pb^{2+} et Sn^{2+} nous avons obtenu (figures 31, 32, 33) des vagues pures dont la transformée logarithmique a une pente de 30 mV, ce qui est bien en accord avec la littérature. On est donc dans le cas de vagues d'équation 32, qui ne nous donnent aucun indice quant à la possibilité de passage par un intermédiaire (paragraphe II.2.1. 2ème partie).

En admettant toujours que les paramètres cinétiques des deux réactions élémentaires sont égaux, cette vague d'équation 32 correspond à la zone 6 de la figure 7, si bien que :

- les deux systèmes élémentaires sont à peu près rapides ($\frac{k^0}{m} > 10^{1,6}$),
- la différence des potentiels normaux $E_2^0 - E_1^0$ est supérieure à 70 mV.

Nous verrons à propos de l'électrode à disque et à anneau que nous pourrions préciser les valeurs de ces potentiels normaux E_1^0 et E_2^0 .

Remarque - Nous avons étudié les polarogrammes de ces divers systèmes dans l'acétonitrile pour voir si dans ce solvant, ils nous donnaient plus d'indica-

tions quant à l'existence de l'intermédiaire, mais les résultats obtenus ont été tout à fait analogues à ceux du milieu aqueux.

11.2.2. - Electrode à disque et à anneau, Electrolyse à potentiel contrôlé

Pour les systèmes à deux électrons que nous avons sélectionnés, nous avons étudié à l'aide de l'électrode à disque et à anneau l'oxydation du disque métallique (cas de Ni, Co, Cd, Pb et Sn) ou l'oxydation de l'ion de valence inférieure sur disque de platine (cas du thallium).

Pour les systèmes à trois électrons In^{3+}/In , Al^{3+}/Al et Ga^{3+}/Ga , les électrodes à disque d'indium, d'aluminium et de gallium étant difficiles à réaliser, nous avons utilisé la méthode de l'électrolyse à potentiel contrôlé.

La cellule employée pour effectuer ces expériences est la même que pour la voltammétrie ; la réalisation des électrodes à disque et à anneau est exposée dans l'annexe expérimentale, où nous décrivons aussi les électrodes de grande surface utilisées pour l'électrolyse à potentiel contrôlé.

Les montages électriques sont donnés en annexe expérimentale et figure 3.

Systèmes à deux électrons

Dans le cas du système $\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^{+}$, les courbes d'oxydation de Tl^{+} et de réduction de Tl^{3+} sur platine sont données sur la figure 34. Nous voyons tout de suite que la zone de potentiel dans laquelle l'intermédiaire susceptible d'être formé n'est masqué ni par Tl^{+} , ni par Tl^{3+} est très étroite. Opérant en oxydant sur un disque de platine une solution de Tl^{+} , nous n'avons pas décelé sur l'anneau la présence d'un intermédiaire. Nous n'avons donc aucun renseignement supplémentaire permettant de préciser les ordres de grandeur des paramètres cinétiques et thermodynamiques que nous avons obtenus grâce à la voltammétrie.

Pour ce qui est de l'oxydation des métaux, nickel, cobalt, cadmium, plomb, et étain, nous n'avons dans aucun des cas détecté d'intermédiaire sur l'anneau. Cela signifie que la concentration maximum de l'intermédiaire au niveau du disque, $(C_B^*)_{\text{max}}$,



Fig. 34. COURBE INTENSITE-POTENTIEL D'UNE SOLUTION
 EQUIMOLAIRE DE Tl^+ ET Tl^{3+} .

est inférieure à 10^{-5} (voir paragraphe III.1.2. 2ème partie). Si nous nous basons sur la figure 11 relative à la variation de $\log \left(\frac{C_B^*}{C_C^*} \right)_{\max}$ en fonction de la différence des potentiels normaux des deux systèmes élémentaires, nous pouvons essayer d'en déduire une valeur limite de cette différence des potentiels normaux pour autant que nous connaissions l'ordre de grandeur des paramètres cinétiques.

Pour le nickel et le cobalt, la voltammétrie n'étant pas significative, nous n'avons aucun renseignement sur ces paramètres.

Par contre pour le cadmium, le plomb et l'étain, la voltammétrie nous a permis de voir $\frac{k^o}{m} > 10^{1,6}$. Admettons en première approximation que les paramètres cinétiques sur solide sont les mêmes que sur mercure ; on se trouve alors entre les courbes 2 et 4 de la figure 11 ; on en déduit donc que

$$E_2^o - E_1^o > 500 \text{ mV}$$

Si on revient à la figure 7, on voit alors que cela nous permet de définir une nouvelle zone 6 bis à l'intérieur de la zone 6 (voir figure 35) ; on en déduit alors :

$$\begin{cases} \frac{k^o}{m} > 10^3 \\ 500 \text{ mV} < E_2^o - E_1^o < 900 \text{ mV} \end{cases}$$

Compte tenu des valeurs de $E_{1/2} = \frac{E_1^o + E_2^o}{2}$, nous pouvons en déduire les valeurs suivantes des potentiels normaux des systèmes élémentaires :

Systèmes	Cd^{2+}/Cd	Pb^{2+}/Pb	Sn^{2+}/Sn
$E_{1/2} \text{ mV}$	- 405	- 186	- 200
$E_1^o \text{ mV}$	- 855 < E_1^o < - 655	- 636 < E_1^o < - 436	- 650 < E_1^o < - 450
$E_2^o \text{ mV}$	- 155 < E_2^o < 45	64 < E_2^o < 264	50 < E_2^o < 250

Pour le plomb nous ne possédons aucun renseignement sur l'ion intermédiaire. Par contre Sn I serait oxydé par le nitrate ou le chlorate ⁽⁵⁴⁾ ce qui signifierait que $E_1^0 < 940 \text{ mV}$; ceci est bien vérifié par la limite supérieure de E_1^0 que nous avons déterminée.

Enfin pour le cadmium nous avons signalé lors de l'étude bibliographique que, d'après LATIMER ⁽¹²⁾, $E_1^0 < - 600 \text{ mV}$
 $E_2^0 > - 200 \text{ mV}$

ce qui est compatible avec les limitations que nous venons de déterminer.

Système à trois électrons

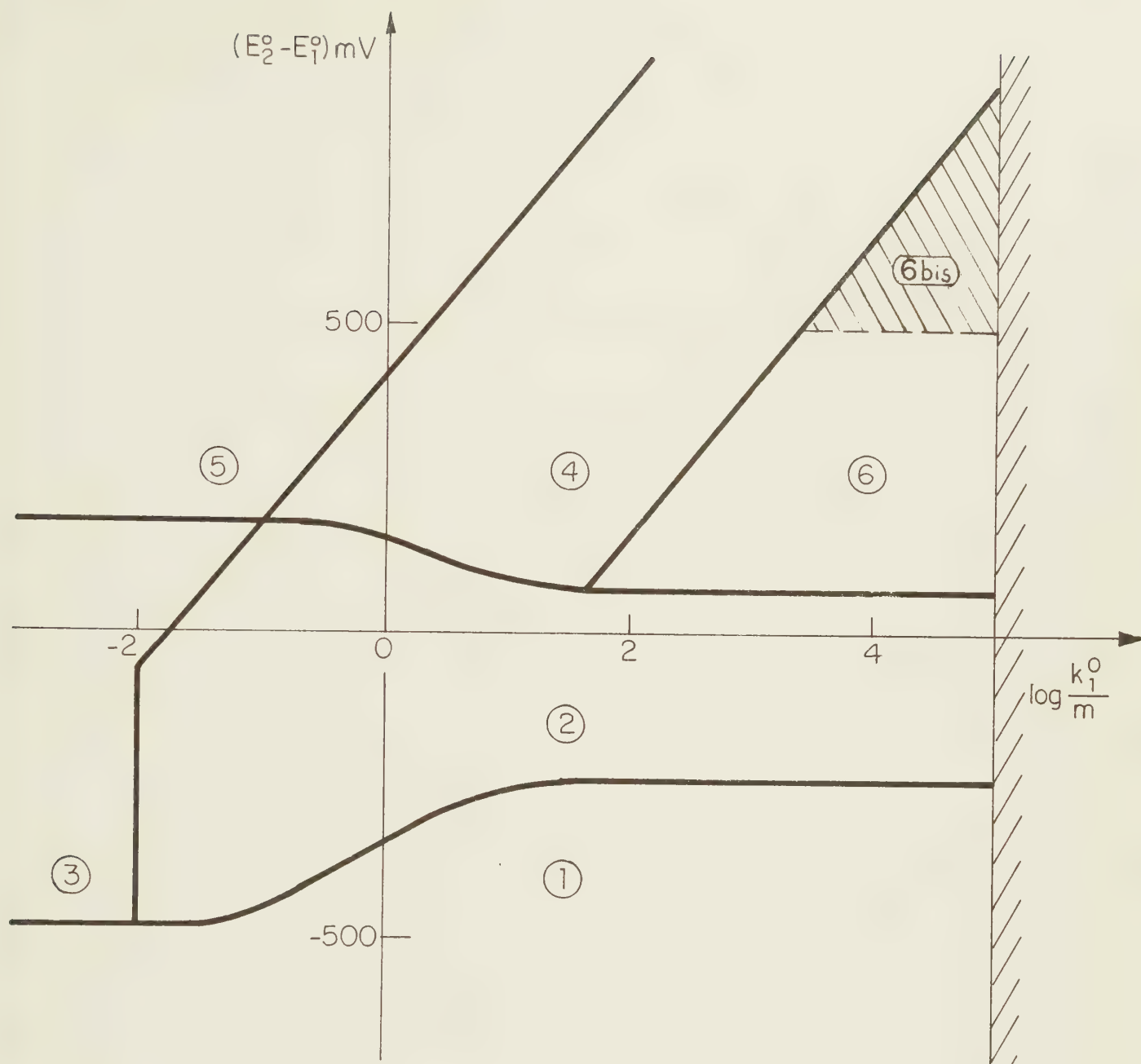
L'étude par électrolyse à potentiel contrôlé des systèmes In^{3+}/In , Al^{3+}/Al et Ga^{3+}/Ga nous a permis de recueillir sur l'électrode indicatrice lors de l'oxydation des métaux des intensités de courant représentées sur les figures 36 et 37.

Nous voyons immédiatement que dans le cas de l'aluminium comme dans celui du gallium, nous ne détectons pas d'intermédiaire ; nous n'avons donc pas poussé plus loin l'étude de ces systèmes.

Dans le cas de l'indium au contraire, dès le commencement de l'oxydation de l'indium apparaît une substance intermédiaire oxydable dont la concentration croît jusqu'à une valeur stationnaire traduite par le palier d'oxydation observé sur l'électrode indicatrice. Si on arrête alors l'électrolyse, l'électrode restant dans la solution, la concentration de l'intermédiaire diminue jusqu'à une valeur correspondant à l'équilibre de dismutation de cet intermédiaire.

Il s'agit maintenant de préciser la nature de l'intermédiaire que nous avons détecté. Nous l'avons fait en utilisant le tracé des courbes intensité - potentiel ; en effet, nous pouvons arriver à déterminer la courbe d'oxydo-réduction de l'ion intermédiaire formé.

Pour cela au cours de l'oxydation de l'électrode d'indium, lorsque l'intensité du courant recueilli sur l'électrode indicatrice a atteint sa valeur stationnaire, nous allons tracer la courbe d'oxydo-réduction de la solution (courbe 1 de la



Définition de la zone 6bis (paragraphe II.2.2. 3^e partie)

Fig.35. ZONES D'EXISTENCE DES DIVERSES EQUATIONS DE LA COURBE DE REDUCTION D'UN SYSTEME ELECTROCHIMIQUE A 2 ELECTRONS, POUR $\frac{k_1^\circ}{m} = \frac{k_2^\circ}{m}$.

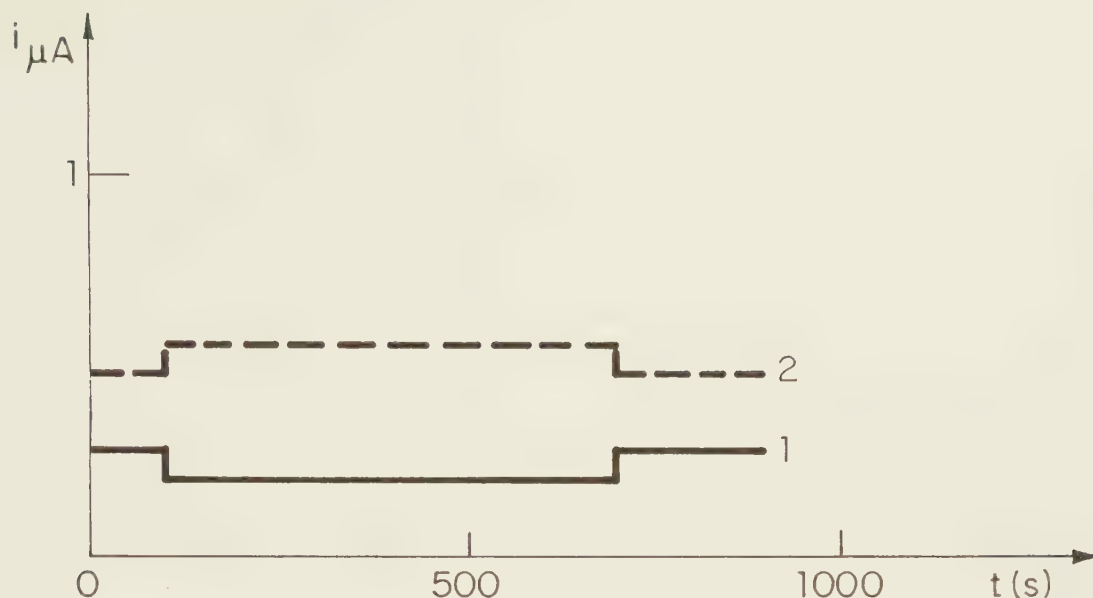


Fig. 36. COURANT RECUEILLI SUR L'ELECTRODE INDICATRICE LORS DE L'OXYDATION A POTENTIEL CONTROLE D'UNE ELECTRODE D'ALUMINIUM OU DE GALLIUM DE GRANDE SURFACE

Solution aqueuse HClO_4 N.

Oxydation commencée à $t = 100$ s - arrêtée à $t = 700$ s.

Electrode indicatrice à goutte de mercure, de temps de goutte : 3,5 s.

Courbe 1 - électrode d'aluminium - intensité du courant d'électrolyse : 60 mA.
potentiel de l'électrode indicatrice : 450 mV/ENH.

Courbe 2 - électrode de gallium - intensité du courant d'électrolyse : 60 mA.
potentiel de l'électrode indicatrice : 620 mV/ENH.

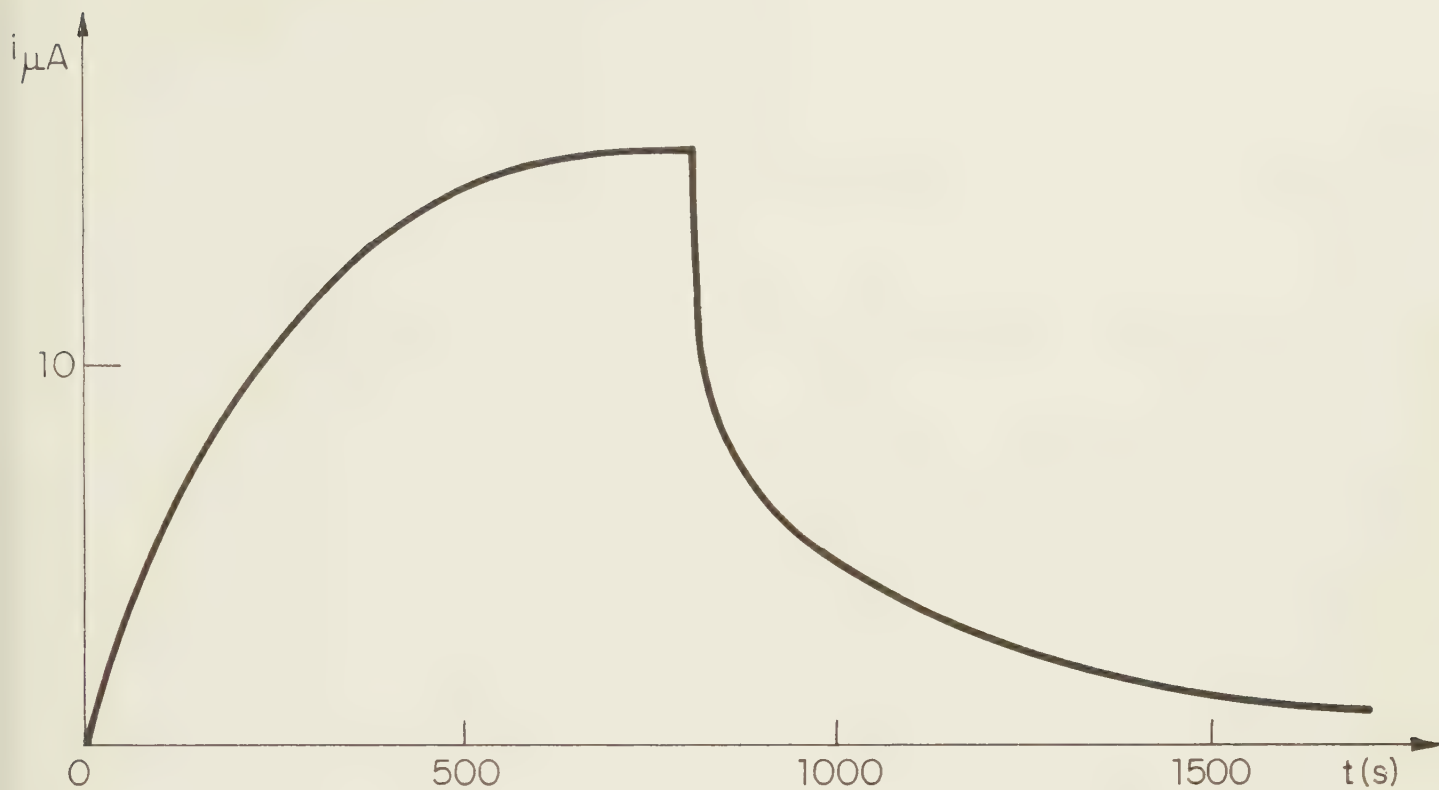


Fig.37. COURANT RECUEILLI SUR L'ELECTRODE INDICATRICE LORS DE L'OXYDATION A POTENTIEL CONTROLE D'UNE ELECTRODE D'INDIUM DE GRANDE SURFACE.

Solution aqueuse de $HClO_4$ 10^{-1} N - Volume de cette solution 50 cm^3 .

Intensité du courant d'électrolyse 60 mA.

Electrode indicatrice : électrode à goutte de mercure (de temps de goutte 4 s). fixée au potentiel de 50 mV/ENH.

Electrolyse arrêtée au bout de 800 s.



Fig.38. COURBE D'OXYDO-REDUCTION DE L'INTERMEDIAIRE

Solution aqueuse de HClO_4 10^{-1} N.

Intensité du courant d'électrolyse 60 mA.

Electrode indicatrice ; électrode à goutte de mercure (de temps de goutte 4 s).

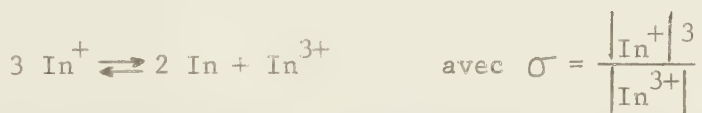
- Courbes 1 - L'oxydation de l'électrode d'indium est en cours et la concentration des ions intermédiaires a atteint sa valeur maximum stationnaire.
- 2 - L'oxydation de l'électrode d'indium est arrêtée et la concentration des ions intermédiaires a atteint sa valeur minimum.
- 3 - Courbe d'oxydo-réduction de l'intermédiaire obtenue par soustraction de 2 à 1.

figure 38) : le courant recueilli est dû aux ions In^{3+} obtenus par oxydation de l'indium, aux ions intermédiaires formés à chaque instant sur l'électrode d'indium et à ceux qui sont en équilibre dans la solution, et enfin au courant résiduel. Puis nous allons tracer la même courbe après arrêt de l'oxydation de l'indium l'électrode restant dans la solution et le courant recueilli sur l'électrode indicatrice ayant atteint sa valeur minimum. le courant observé est alors dû aux ions In^{3+} formés pendant l'oxydation de l'indium, aux ions intermédiaires en équilibre dans la solution et au courant résiduel (courbe 2 de la figure 38).

En retranchant le courant obtenu dans le deuxième cas de celui obtenu dans le premier cas, nous obtenons la courbe intensité - potentiel des ions intermédiaires formés à chaque instant à l'électrode d'indium (courbe 3 de la figure 38).

Cette courbe présente un palier en oxydation deux fois plus élevé que le palier en réduction. L'intermédiaire ne peut donc être que l'ion In^+ .

La valeur stationnaire à laquelle se fixe le courant recueilli sur l'électrode auxiliaire après l'arrêt de l'électrolyse l'électrode restant dans la solution, permet de déterminer la valeur de la constante de l'équilibre global de dismutation de l'ion In^+ (voir étude bibliographique) :



La hauteur du palier d'oxydation des ions In^+ en équilibre dans la solution avec les ions In^{3+} et l'indium étant de $1 \mu\text{A}$ (figure 37), on peut, en admettant que les coefficients de diffusion de In^+ et In^{3+} sont égaux et compte tenu de la courbe de réduction sur la même électrode d'une solution étalon 10^{-3} M de $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$, évaluer à $2,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ la concentration de ces ions In^+ . D'autre part la concentration des ions In^{3+} formés au cours de l'oxydation de l'électrode d'indium est de $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. On obtient donc : $\sigma = 6 \cdot 10^{-9}$.

La littérature nous donnait ⁽⁶⁶⁾ 10^{-11} .

Nous voyons donc que la valeur de la concentration en ions In^+ est suffisante pour que l'on puisse détecter sa formation par simple équilibre entre l'indium métallique et les ions In^{3+} . C'est ce que nous allons vérifier maintenant.

Pour cela , après agitation d'une solution 10^{-3} M de In^{3+} dans HClO_4 10^{-1} N avec de l'indium métallique en petites billes, nous avons tracé la courbe intensité - potentiel de la solution (figure 39). La hauteur du palier de diffusion en oxydation sur l'électrode à goutte de mercure de l' In^+ formé est de $0,6 \mu\text{A}$, ce qui correspond à une concentration de $1,6 \cdot 10^{-4}$ M. D'après la valeur de σ que nous venons de déterminer, nous devons obtenir une concentration en In^+ de :

$$|\text{In}^+|^3 = 6 \cdot 10^{-9} \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-12}$$

$$|\text{In}^+| = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

ce qui est en bon accord avec la valeur expérimentale trouvée.

On pourrait essayer d'utiliser la décroissance avec le temps du courant recueilli sur l'électrode auxiliaire pour déterminer la constante de vitesse de dismutation, mais, comme nous l'avons vu, la réaction globale de disparition de l'indium I est la combinaison de deux réactions de dismutation, si bien que l'interprétation de cette courbe de décroissance est très complexe.

Il nous reste encore à vérifier que l'utilisation de l'électrode à disque et à anneau confirme l'existence de l'ion intermédiaire In^+ . Nous avons donc oxydé un disque d'indium et détecté par ampérométrie sur l'anneau de platine l'intermédiaire susceptible d'être formé. Les résultats sont représentés sur la figure 40.

Nous détectons bien sur l'anneau un courant d'oxydation dû à un intermédiaire mais il ne nous est pas possible de déterminer la nature de cet intermédiaire.

Ici encore l'électrode à disque et à anneau nous a donc permis de déceler aussi bien que l'électrolyse à potentiel contrôlé, l'intermédiaire de la réaction électrochimique. Mais, comme dans le cas du cuivre, c'est l'électrolyse à potentiel contrôlé qui nous a donné les résultats les plus complets en nous permettant de préciser en plus la nature de l'ion détecté.

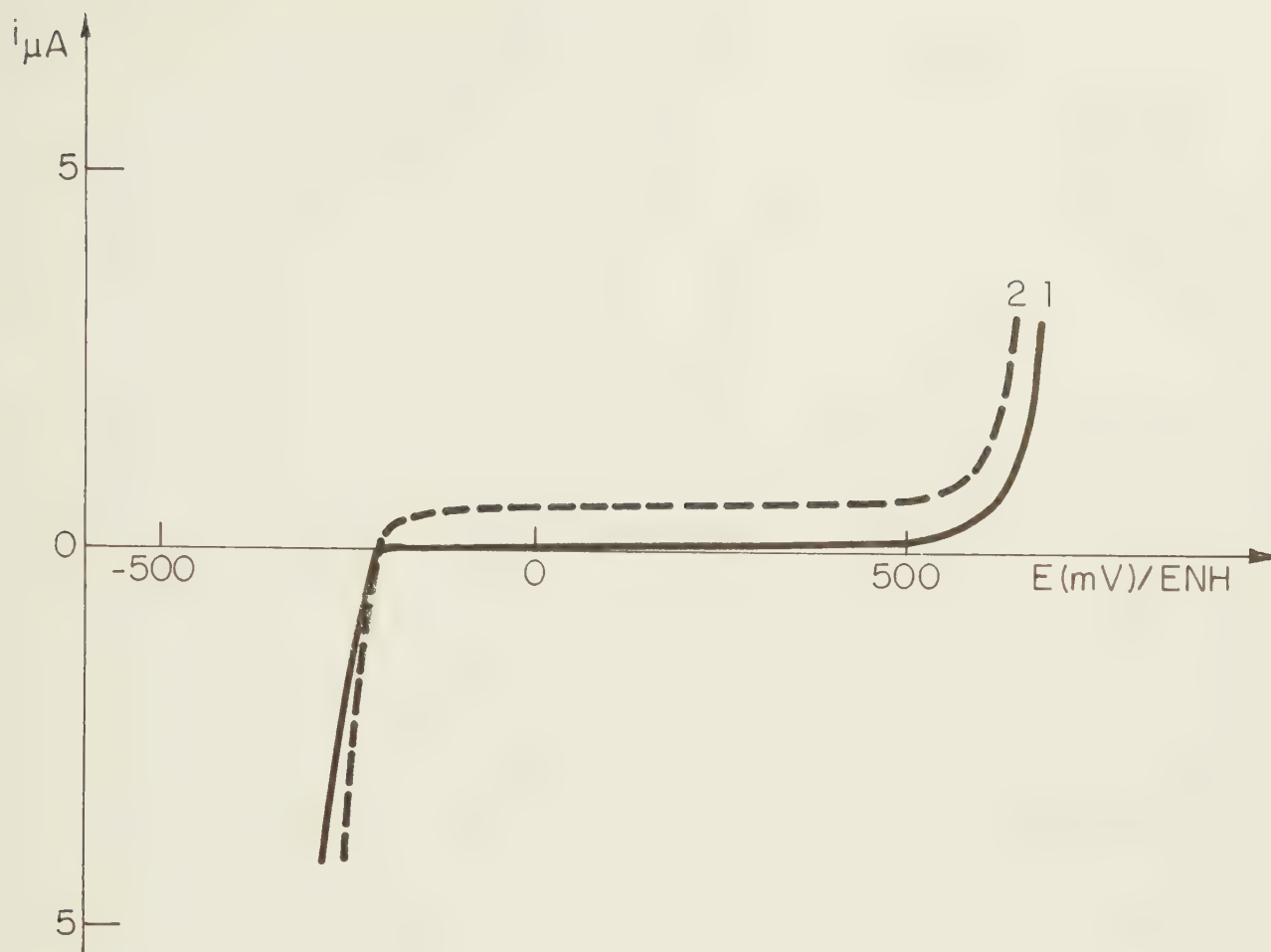


Fig. 39. EQUILIBRE ENTRE In^{3+} ET In^0

Solution de $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$ 10^{-3} M dans HClO_4 10^{-1} N.

Courbes 1 - Polarographie sur goutte de mercure de cette solution.

2 - Même chose après 15 minutes d'agitation avec de l'indium métallique.

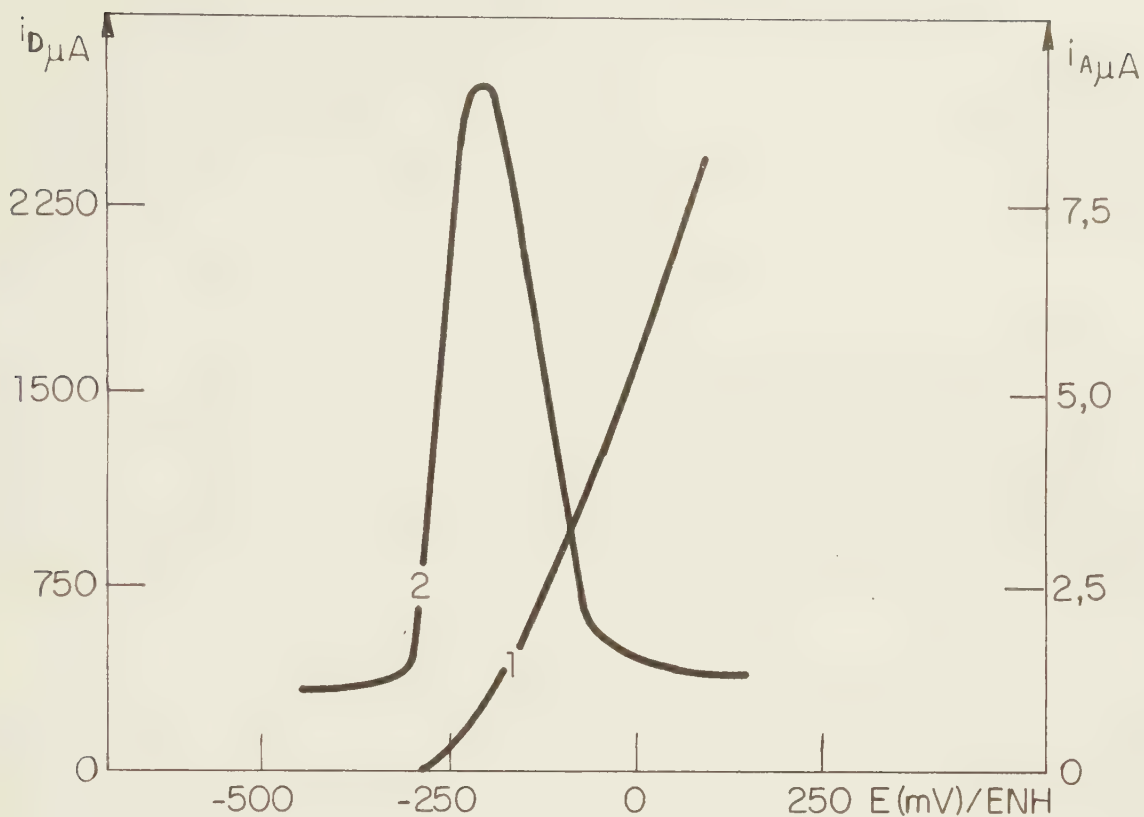


Fig.40. OXYDATION DE L'INDIUM METALLIQUE SUR ELECTRODE A DISQUE ET A ANNEAU .

1 - Courbe d'oxydation du disque d'indium

2 - Courbe enregistrée sur l'anneau.

Disque d'indium lisse, de surface $S_D = 2 \text{ mm}^2$

Anneau de platine lisse, de surface $S_A = 7 \text{ mm}^2$

Potentiel de l'anneau : 670 mV/ENH

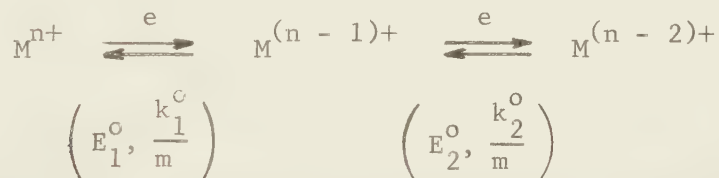
Solution aqueuse de HClO_4 10^{-1} N

Vitesse de rotation de l'électrode : 1800 tours/mn.

CONCLUSION GENERALE

Nous nous sommes proposé dans ce travail de rechercher les ions intermédiaires susceptibles de se former au cours des réactions électrochimiques mettant en jeu plusieurs électrons, et ceci par trois méthodes expérimentales : la voltammétrie, l'utilisation de l'électrode à disque et à anneau et l'électrolyse à potentiel contrôlé.

L'analyse théorique des courbes intensité-potentiel pour les systèmes à 2 électrons permet dans certains cas de mettre en évidence le composé intermédiaire. En effet, selon les valeurs des paramètres thermodynamiques (E_1^0 , E_2^0) et cinétiques (constantes intrinsèques de vitesse de transfert de charge k_1^0 et k_2^0 ou plus précisément rapports entre ces constantes et la constante de transfert de masse m) :



on peut établir différentes expressions pour la courbe intensité-potentiel ; pour certaines d'entre elles, vague double, vague non pure, vague dont la transformée logarithmique a une pente de 120 mV, on peut affirmer l'existence de l'intermédiaire.

La preuve apportée par la voltammétrie n'est cependant qu'indirecte, et il est important de confirmer ses résultats par des méthodes de détection proprement dite de l'intermédiaire : ici l'électrolyse à potentiel contrôlé et l'électrode à disque et à anneau.

Nous avons établi pour l'électrolyse à potentiel contrôlé quelle sera la concentration de l'intermédiaire apparaissant en solution en fonction à la fois du temps, du potentiel d'électrolyse et des paramètres cinétiques et thermodynamiques précédemment indiqués. Nous avons montré que la méthode faisant

appel à l'électrode à disque et à anneau donnait des résultats comparables, la concentration de l'intermédiaire détectée sur l'anneau (concentration au niveau du disque) étant du même ordre de grandeur que la concentration maximale obtenue en solution pour l'électrolyse à potentiel contrôlé. Remarquons que pour que l'intermédiaire soit détectable, sa concentration doit être supérieure à 10^{-5} mole/l ; de plus ces deux méthodes font appel à une détection électrochimique de l'intermédiaire, ce qui introduit des limitations supplémentaires. En effet si les trois espèces M^{n+} , $M^{(n-1)+}$ et $M^{(n-2)+}$ impliquées dans la réaction électrochimique sont solubles, il sera impossible du fait des interférences avec les composés stables M^{n+} et $M^{(n-2)+}$, de détecter $M^{(n-1)+}$; si au contraire le composé $M^{(n-2)+}$ est insoluble (en particulier si $n = 2$ ce qui correspond au cas d'un métal), ces interférences seront supprimées et il sera possible de détecter l'intermédiaire lors de l'oxydation du métal, pour autant que sa concentration soit suffisante.

Pour vérifier ces prévisions théoriques, nous avons appliqué les trois méthodes à l'étude du système $Cu^{2+}/Cu^+/Cu$.

La voltammétrie montre une vague déformée, traduisant le passage par l'intermédiaire Cu^+ ; l'étude précise de cette vague nous a permis de déterminer la valeur sur goutte de mercure des paramètres cinétiques $\frac{k_1^0}{m}$ et $\frac{k_2^0}{m}$ des deux réactions élémentaires, les valeurs des potentiels normaux E_1^0 et E_2^0 pour ces réactions étant connues.

Au cours de l'électrolyse à potentiel contrôlé, nous avons également mis en évidence le passage par l'intermédiaire Cu^+ , dont nous avons suivi la concentration en fonction du temps. L'exploitation de cette courbe concentration en fonction du temps nous a permis de déterminer les paramètres cinétiques des deux réactions élémentaires, en postulant toutefois que la réaction parasite de dismutation :



a une vitesse relativement faible. Nous avons pu vérifier cette hypothèse par des

expériences indépendantes et déterminer l'ordre de grandeur des constantes de vitesse ρ et d'équilibre σ de cette réaction de dismutation.

Enfin l'étude de ce système à l'aide de l'électrode à disque et à anneau nous a à nouveau confirmé le passage par l'ion cuivreux, qui se traduit ici par l'apparition sur l'anneau d'un pic caractéristique dont la position et la hauteur permettent encore d'évaluer la valeur des paramètres cinétiques.

Les valeurs obtenues pour les constantes intrinsèques de vitesse de transfert de charge k_1^0 et k_2^0 sont très voisines, les résultats obtenus par voltamétrie et par électrolyse à potentiel contrôlé étant en bon accord. Pour l'électrode à disque et à anneau, ces valeurs divergent quelque peu, ce qui indique que cette méthode, simple sur le plan expérimental, ne saurait donner que des résultats qualitatifs.

Pour les divers autres systèmes à 2 électrons que nous avons sélectionnés (Ni^{2+}/Ni , Co^{2+}/Co , Cd^{2+}/Cd , Pb^{2+}/Pb , Sn^{2+}/Sn et $\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+$), les résultats obtenus par les trois méthodes sont là encore concordants, mais négatifs quant aux possibilités de détection de l'intermédiaire : les courbes intensité-potentiel sont des vagues pures de pente 30 mV, ce qui ne laisse pas prévoir le passage par l'intermédiaire, et l'on ne détecte ce dernier ni par l'utilisation de l'électrode à disque et à anneau, ni par l'électrolyse à potentiel contrôlé. Les corrélations précédemment établies entre les possibilités de détection de l'intermédiaire et les paramètres thermodynamiques et cinétiques des deux réactions élémentaires ont été appliquées à ces divers systèmes pour en déduire, connaissant

le potentiel global $\left(E = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} \right)$ et postulant, comme vérifié pour le cuivre, l'égalité entre les deux constantes intrinsèques de transfert de charge ($k_1^0 = k_2^0$), l'ordre de grandeur de ces divers paramètres. La seule exception, semblant laisser apparaître une discordance entre les résultats des trois méthodes, est due au système $\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+$: la courbe intensité-potentiel présente une pente de 120 mV, montrant ainsi le passage par l'ion Tl^{2+} , tandis que les deux méthodes de détection de l'intermédiaire donnent un résultat négatif ; cette discordance apparente est en fait aisément explicable par les interférences entre les trois espèces solubles précédemment évoquées.

Nous avons également consacré une partie de notre travail à l'examen de quelques systèmes à 3 électrons : In^{3+}/In , Al^{3+}/Al et Ga^{3+}/Ga . Au cours de l'électrolyse à potentiel contrôlé nous n'avons décelé d'intermédiaire que dans le cas de l'indium et nous avons pu, par l'étude de sa courbe d'oxydo-réduction, identifier cet intermédiaire comme étant l'ion In^+ ; le passage par l'intermédiaire In^+ a été confirmé par l'utilisation d'une électrode à disque d'indium et à anneau. Cependant nous n'avons pas pu faire d'exploitation théorique précise de ces résultats, le schéma des systèmes à 3 électrons étant trop complexe.

En définitive, et pour ce qui concerne l'intérêt pratique des trois méthodes que nous avons étudiées, nous aboutissons aux conclusions suivantes :

- Les résultats de la voltammétrie, qui nous donnent de premières indications sur l'existence de l'intermédiaire, doivent être confirmés par une mise en évidence expérimentale de l'intermédiaire.
- Les deux méthodes de détection de l'intermédiaire que nous avons étudiées ont des performances tout à fait comparables. Cependant si l'électrode à disque et à anneau est, sauf dans le cas de difficultés particulières dans la réalisation de l'électrode, plus rapide et plus simple à mettre en oeuvre que l'électrolyse à potentiel contrôlé, cette dernière permet d'obtenir des résultats plus complets : valeurs des paramètres cinétiques, nature de l'intermédiaire détecté.

On doit remarquer enfin que ces deux méthodes de détection présentent un domaine d'application limité d'une part par les valeurs des concentrations de l'intermédiaire, lesquelles dépendent des valeurs des paramètres cinétiques et thermodynamiques des réactions élémentaires, d'autre part par les interférences avec les autres espèces participant à la réaction, en particulier avec le produit initial et le produit final. On pourrait supprimer ces interférences en adoptant une méthode de détection de l'intermédiaire non électrochimique (ce qui n'est évidemment possible que dans le cas de l'électrolyse à potentiel contrôlé), mais là encore des risques d'interférences autres qu'électrochimiques subsistent. Il serait plus intéressant de modifier les différents paramètres des réactions élémentaires, et donc les valeurs de la concentration de l'intermédiaire, en opérant dans d'autres milieux (solvants non aqueux, présence de complexants) dans lesquels, comme nous

l'avons vu lors de l'étude bibliographique, les espèces intermédiaires peuvent être nettement plus stables. L'étude expérimentale devrait toutefois, comme pour le présent travail, être précédée d'une analyse détaillée des mécanismes réactionnels en tenant compte non seulement de la compétition transfert de masse-transfert de charge, mais aussi de la cinétique des réactions chimiques de complexation. Un tel travail est actuellement en cours au laboratoire.

ANNEXE EXPERIMENTALE

A.E.1.- Dispositif expérimental utilisé pour la voltammétrie.

(paragraphe I. 1ère partie et figure 1).

Les voltammétries sont effectuées sur des électrodes à goutte de mercure. La contre-électrode de platine est placée dans un compartiment séparé par un pont de verre fritté de la cellule d'électrolyse.

Le potentiostat utilisé est un potentiostat TACUSSEL type PRT 2000 et l'enregistreur, un enregistreur GRAPHIRAC.

A.E.2.- Réalisation d'une électrode à disque et à anneau.

(paragraphe II. 1ère partie et figure 2).

Dans le cas d'une électrode à disque et anneau de platine, nous avons déjà publié ⁽⁸⁰⁾ la description de sa réalisation et nous ne ferons qu'en rappeler les grandes lignes.

Le contact sur le disque est pris par l'intermédiaire d'une corde à piano brasée sur le disque de platine. Le tout est enfilé à force dans un cathéter, puis dans le tube de platine dont la section constitue l'anneau. Enfin un autre cathéter entoure cet ensemble. Les contacts électriques sont assurés par des frotteurs à charbon.

L'utilisation de métaux autres que le platine pour constituer le disque entraîne dans certains cas de grosses difficultés, en particulier lorsque l'on utilise des métaux mous (plomb, étain et plus encore indium ou gallium). Ces métaux sont en effet difficiles à filer ; pour le plomb, on y parvient cependant, mais pour l'étain et l'indium, nous avons été amenés, pour réaliser des fils du diamètre voulu, à fondre ces métaux dans un tube capillaire dont

le diamètre intérieur correspondait au diamètre cherché (en faisant en sorte évidemment que le métal ne s'oxyde pas au cours de cette opération). De plus, l'opération de brasure de la corde à piano sur les fils métalliques obtenus est difficile et le contact réalisé, très fragile, doit être manipulé avec beaucoup de délicatesse pour éviter qu'il ne se rompe au cours de la fabrication de l'électrode.

A.E.3.- Dispositif expérimental utilisé pour l'électrode à disque et à anneau.
(paragraphe II. 1ère partie et figure 3).

Là encore la cellule d'électrolyse comporte un compartiment séparé pour la contre-électrode. Les deux potentiostats et les deux enregistreurs sont identiques : ce sont deux potentiostats TACUSSEL PRT 2000 et deux enregistreurs GRAPHIRAC. Il n'y a qu'un seul millivoltmètre TACUSSEL qu'un inverseur permet d'incorporer tour à tour à l'un ou l'autre des deux circuits.

A.E.4.- Description de la cellule et produits utilisés.
(paragraphe II.2.1 et II.2.2. 3ème partie).

Nous utilisons une cellule où les compartiments anodique et cathodique sont séparés par un pont en verre fritté.
La solution est dégazée par un courant d'azote ou d'argon.
Les produits chimiques utilisés sont des produits PROLABO R.P. ou des produits MERCK.

A.E.5.- Electrodes utilisées pour l'électrolyse à potentiel contrôlé.
(paragraphe II.2.2. 3ème partie).

Ces électrodes sont des électrodes cylindriques ; elles entourent l'électrode indicatrice de l'ampérométrie constituée soit par une électrode à goutte de mercure, soit par l'anneau de platine lisse d'une électrode à disque et à anneau. Un passage d'argon assure la répartition dans la solution des intermédiaires susceptibles d'être formés à l'électrode de grande surface.

ANNEXE CALCUL

A.C.I.- Détermination des paramètres cinétiques $\frac{k_1^0}{m}$ et $\frac{k_2^0}{m}$ du cuivre, à partir de la courbe de réduction de Cu^{2+} sur goutte de mercure.
(paragraphe II.2.1. 2ème partie).

$$\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$$

L'expression (30) de l'intensité I au potentiel E_i s'écrit :

$$z_i = \frac{1}{I_i} = \frac{\left(1 + \frac{X_i^2}{R^2} + \frac{X_i}{QR}\right) \left(1 + X_i^2 + \frac{X_i}{P}\right) - X_i^2}{2 + \frac{X_i^2}{R^2} + \frac{X_i}{QR}}$$

où $P = \frac{k_1^0}{m}$ $Q = \frac{k_2^0}{m}$

$$\exp \left[\frac{\alpha_2 F}{RT} (E_2^0 - E_1^0) \right] = R$$

$$\exp \left[\frac{\alpha_1 F}{RT} (E_i - E_1^0) \right] = X_i$$

En posant : $\mu_1 = \frac{1}{P}$ $\mu_2 = \frac{1}{Q}$

$$x_i = X_i^2$$

$$r = R^2$$

cette expression devient :

$$z_i = \frac{\left(1 + \frac{x_i}{r} + \mu_2 \sqrt{\frac{x_i}{r}}\right) \left(1 + x_i + \mu_1 \sqrt{x_i}\right) - x_i}{2 + \frac{x_i}{r} + \mu_2 \sqrt{\frac{x_i}{r}}} \quad (a)$$

$$\begin{aligned} \text{où : } x_i &= \exp \left[0,03894 (E_i - E_1^0) \right] & \text{avec ici } E_1^0 &= -79 \text{ mV} \\ r &= \exp \left[0,03894 (E_2^0 - E_1^0) \right] & E_2^0 &= 144 \text{ mV} \end{aligned}$$

Nous admettons que lors du tracé de la courbe intensité potentiel, si le potentiel est connu exactement, la mesure de l'intensité I est faite avec une erreur absolue $\mathcal{E}$ constante tout le long de la courbe soit, si y_i est la valeur expérimentale de $\frac{1}{I_i}$, $\Delta \left(\frac{1}{y_i} \right) = \mathcal{E}$

Pour ajuster la courbe expérimentale et l'équation théorique (a), il nous faudra donc minimiser la somme :

$$S = \sum \left(\frac{z_i - y_i}{y_i} \right)^2$$

ce que nous ferons en écrivant que les dérivées partielles de S par rapport aux inconnues μ_1 et μ_2 sont nulles. Le calcul a été effectué sur ordinateur Control Data 6600.

Après avoir ainsi déterminé μ_1 et μ_2 , nous les avons reporté dans l'expression de z_i et nous avons vérifié que les valeurs de z_i ainsi trouvées sont bien, à l'erreur expérimentale près, égales aux y_i (soit $y_i - \mathcal{E} y_i^2 \leq z_i \leq y_i + \mathcal{E} y_i^2$), c'est-à-dire que la courbe théorique est superposée à la courbe expérimentale à $\mathcal{E}$ près.

A.C.II.- Zones d'équation (30), (31) et (32) compte tenu de l'erreur expérimentale commise lors du tracé de la courbe intensité-potentiel.
(paragraphe II.2.1. 2ème partie).

La densité de courant limite j_d est mesurée à 1 % près. D'autre part on commet lors de la mesure de la densité de courant j une erreur absolue constante $\Delta j = \Delta j_d$. En admettant que $j_d = 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, on aura $\Delta j_d = 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Enfin le potentiel E est mesuré à 1 mV près.

Posons :
$$Y = \frac{j_d - j}{j} = \frac{j_d}{j} - 1 \text{ et } Z = \log Y.$$

L'erreur absolue commise sur l'expression Z de la transformée logarithmique s'écrit donc :

$$\Delta Z = 0,434 \frac{(2 + Y)(1 + Y)}{Y} \cdot \frac{\Delta j_d}{j_d} + \frac{\Delta E}{pe}$$

où pe est la pente de la transformée logarithmique.

$$\Delta Z = 4,34 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{(2 + Y)(1 + Y)}{Y} + \frac{1}{\text{pente}}$$

Compte tenu de cette erreur expérimentale, nous allons étudier les conditions imposées aux différents paramètres thermodynamiques et cinétiques des réactions élémentaires constituant la réaction consécutive pour que les transformées logarithmiques des courbes d'équation (30) et (31) ou (30) et (32) soient confondues.

Courbes d'équation (30) et (31)

Posons pour la courbe d'équation (30) :

$$Z = \log Y = \log \frac{j_d - j}{j} = \log \frac{2 - J}{J}$$

pour la courbe d'équation (31) :

$$Z_1 = \log Y_1 = \log \frac{j_{d1} - j_1}{j_1} = \log \frac{2 - J_1}{J_1}$$

En ayant toujours

$$P = \frac{k_1^0}{m}$$

$$Q = \frac{k_2^0}{m}$$

$$\begin{cases} \exp \left[\frac{\alpha F}{RT} (E_2^0 - E_1^0) \right] = R \\ \exp \left[\frac{\alpha F}{RT} (E - E_1^0) \right] = X \end{cases} \quad \text{soit} \quad \begin{cases} E_2^0 - E_1^0 \simeq 120 \log R \\ E - E_1^0 \simeq 120 \log X \end{cases}$$

(puisque $2,3 \frac{\alpha F}{RT} \simeq 120$ si E est exprimé en mV) nous obtenons :

$$\begin{cases} Y = \frac{\left[2X^3 + 2 \left(\frac{1}{P} + \frac{R}{Q} \right) X^2 + \left(1 + \frac{2R}{PQ} \right) X + R \left(\frac{2R}{P} + \frac{1}{Q} \right) \right] X}{X^2 + \frac{R}{Q} X + 2R^2} \\ Y_1 = \frac{X}{P} \end{cases}$$

Si $|Z - Z_1| = \left| \log \frac{Y}{Y_1} \right|$ reste inférieur à la valeur ΔZ étudiée précédemment,

J est pratiquement égal à J_1 aux erreurs expérimentales près. Nous allons donc

étudier les conditions imposées à P, Q et R pour que $\left| \log \frac{Y}{Y_1} \right| \leq \Delta Z$, soit en posant

$\mu_1 = 10^{\Delta Z} = 10^{\log \frac{Y}{Y_1}}$ et $\mu_2 = \frac{1}{\mu_1}$, pour que :

$$\mu_2 \leq \frac{Y}{Y_1} \leq \mu_1$$

Pour cela nous étudierons la fonction $\left(\frac{Y}{Y_1} - \mu \right)$ où $\mu = \mu_1$ ou μ_2 :

$$\frac{Y}{Y_1} - \mu = \frac{(2X^2 + 1) XP^2 + \left[(2 - \mu + 2 \lambda R) X^2 + 2R^2 (1 - \mu + \frac{\lambda}{2R}) \right] P + (2 - \mu) \lambda RX}{(X^2 + 2R^2) P + \lambda RX}$$

où $\lambda = \frac{P}{Q}$.

Pour que $\frac{Y}{Y_1} - \mu$ soit nul il faut donc que .

$$aP^4 + bP^2 + c = 0 \quad \text{avec} \quad \begin{cases} a = 2 Y_1^3 \\ b = Y_1 \left[(2 - \mu + 2 \lambda R) Y_1 + 1 \right] \\ c = R \left[- 2 (\mu - 1) R + (1 + 2 Y_1 - \mu Y_1) \lambda \right] \end{cases}$$

Y_1 et λ étant pris comme paramètres, nous étudierons donc la fonction :

$$f(P, R) = aP^4 + bP^2 + c = 0$$

Le calcul mène aux résultats suivants :

$$\text{si} \quad \begin{cases} E_2^0 - E_1^0 \geq 175 \text{ mV} + 120 \log \lambda \\ \log \frac{k_1^0}{m} \leq \frac{E_2^0 - E_1^0}{240} - 1,76 - \frac{1}{2} \log \lambda \end{cases}$$

Z et Z_1 sont confondus aux erreurs expérimentales près.

Courbes d'équation (30) et (32)

Pour la courbe d'équation (32), posons :

$$Z_2 = \log Y_2 = \log \frac{j_{d2} - j_2}{j_2} = \log \frac{2 - J_2}{J_2}$$

Nous obtenons :

$$Z_2 = \frac{X^4}{R^2}$$

Comme dans le cas précédent, J est égal à J_2 aux erreurs expérimentales près

si $|Z - Z_2| = \left| \log \frac{Y}{Y_2} \right| \leq \Delta Z$. Nous étudierons encore la fonction $\left(\frac{Y}{Y_2} - \mu \right)$.

En posant $\lambda = \frac{Q}{P}$:

$$\frac{Y}{Y_2} - \mu = \frac{aP^2 + bP + c}{P(\alpha P + \beta)} \quad \text{où} \quad \begin{cases} a = \sqrt[4]{Y_2} \left[2R \sqrt{Y_2} (1 - \mu) + 1 - \mu Y_2 \right] \\ b = \sqrt{R} \left[2R \left(1 + \frac{\sqrt{Y_2}}{\lambda} \right) + \left(\frac{1}{\lambda} + 2 \sqrt{Y_2} - \frac{\mu Y_2}{\lambda} \right) \right] \\ c = \frac{2R \sqrt[4]{Y_2}}{\lambda} \\ \alpha = (Y_2)^{3/4} \left(\sqrt{Y_2} + 2R \right) \\ \beta = \frac{\sqrt{R} Y_2}{\lambda} \end{cases}$$

Pour que $\frac{Y}{Y_2} - \mu = 0$ il faut que : $aP^2 + bP + c = 0$

Y_2 et λ étant pris comme paramètres, nous allons donc étudier la fonction :

$$f(P, R) = aP^2 + bP + c = 0$$

Le calcul mène aux résultats suivants :

$$\text{si} \quad \begin{cases} E_2^0 - E_1^0 \geq 72 \text{ mV} \\ \log \frac{k_1^0}{m} \geq \frac{E_2^0 - E_1^0}{240} + k\lambda \end{cases}$$

où $k\lambda$ est la valeur maximum de l'expression :

$$\log \left[\frac{1 + \frac{\sqrt{Y_2}}{\lambda}}{(\mu_1 - 1) (Y_2)^{3/4}} \right]$$

Z et Z_2 sont confondus aux erreurs expérimentales près.

A.C.III.- Concentration de l'intermédiaire B au niveau du disque lors de la réduction de A, dans le cas où A, B et C sont solubles.
(paragraphe III.1.1. 2ème partie)

L'expression (28) de C_B^* devient, pour la réduction de A seul en solution à la concentration C_o

$$\frac{C_B^*}{C_o} = \frac{p (1 + q')}{(1 + p + p') (1 + q + q') - p' q}$$

$$\frac{C_B^*}{C_o} = \frac{X^2 + \frac{R}{Q} X}{X^4 + \left(\frac{1}{P} + \frac{R}{Q} \right) X^3 + \left(1 + \frac{R}{PQ} \right) X^2 + R \left(\frac{R}{P} + \frac{1}{Q} \right) X + R^2}$$

avec toujours

$$\begin{cases} P = \frac{k_1^o}{m} & Q = \frac{k_2^o}{m} \\ E_2^o - E_1^o = 120 \log R \\ E - E_1^o = 120 \log X \end{cases}$$

$\frac{C_B^*}{C_o}$ passe par un maximum pour la valeur X_m de X pour laquelle $\frac{d\left(\frac{C_B^*}{C_o}\right)}{dE} = 0$ soit pour :

$$2X^5 + \left(\frac{1}{P} + 4 \frac{R}{Q} \right) X^4 + 2 \frac{R}{Q} \left(\frac{1}{P} + \frac{R}{Q} \right) X^3 - \frac{R^2}{PQ} \left(Q - \frac{1}{Q} \right) X^2 - 2R^2 X - \frac{R^3}{Q} = 0$$

et la valeur maximum de $\frac{C_B^*}{C_o}$ est donc obtenue en portant cette valeur X_m dans

l'expression de $\frac{C_B^*}{C_o}$.

A.C.IV.- Concentration de l'intermédiaire B au niveau du disque lors de l'oxydation du disque de C dans une solution ne contenant pas de A.
(paragraphe III.1.2. 2ème partie).

L'expression (33) de C_B^* s'écrit dans ce cas :

$$\frac{C_B^*}{C_C^*} = \frac{(1 + p) q'}{(1 + p + p') (1 + q) - p'q} = \frac{\frac{Q}{R} X^2 \left(1 + \frac{X}{P} \right)}{X^3 + \frac{X^2}{P} + \left(1 + \frac{QR}{P} \right) X + QR}$$

où P, Q, R, X sont relatifs au disque.

$\frac{C_B^*}{C_C^*}$ passe par un maximum lorsque :

$$\frac{d \left(\frac{C_B^*}{C_C^*} \right)}{dX} = 0$$

$$\text{soit } (1 - P^2) X^3 + 2 (P + QR) X^2 + P (P + 4 QR) X + 2P^2 QR = 0$$

Si $P \leq 1$ cette équation n'est jamais satisfaite (tous les termes sont positifs)

et la fonction $\frac{C_B^*}{C_C^*}$ est une fonction monotone croissante qui atteint son maximum

$\frac{Q}{PR}$ lorsque X (donc E) $\longrightarrow \infty$.

Pour $P \leq 1$ on calcule pour quelle valeur de X la densité de courant sur le disque est égale à 50 mA/cm^2 .

Etant donné que :

$$j = \mathcal{F}_m J C_C^* = \mathcal{F}_m \frac{q' (1 + p + 2p') C_C^*}{(1 + p + p') (1 + q) - p'q} = \mathcal{F}_m \frac{Q}{R} \frac{X^2 \left(2X^2 + \frac{X}{P} + 1 \right) C_C^*}{X^3 + \frac{X^2}{P} + \left(1 + \frac{QR}{P} \right) X + QR}$$

$$\text{si } \left. \begin{array}{l} j = 5.10^{-2} \text{ A/cm}^2 \\ \mathcal{Q} = 10^5 \text{ As/mole} \\ m = 10^{-2} \text{ cm/s} \\ C_C^* = 10^{-3} \text{ mole/cm}^3 \end{array} \right\} \text{ on obtient } J = 5.10^{-2}$$

et la valeur de X correspondant à $J = 5.10^{-2}$ est racine de l'équation :

$$2 \frac{Q}{R} X^4 + \left(\frac{Q}{PR} - J \right) X^3 + \left(\frac{Q}{R} - \frac{J}{P} \right) X^2 - \left(1 + \frac{QR}{P} \right) JX - QRJ = 0$$

où $J = 5.10^{-2}$.

Le calcul a été effectué à l'ordinateur IBM 7040.

A.C.V.- Concentration de l'intermédiaire B au niveau du disque lors de la réduction de A sur un disque de C.
(paragraphe III.1.2. 2ème partie).

L'expression (33) de C_B^* s'écrit dans ce cas :

$$C_B^* = \frac{p C_o + (1 + p) q' C_C^*}{(1 + p + p') (1 + q) - p'q}$$

$$C_B^* = \frac{\frac{P}{X} C_o + (1 + \frac{P}{X}) \frac{QX}{R} C_C^*}{(1 + \frac{P}{X} + PX) (1 + \frac{QR}{X}) - PQR}$$

C_B^* passe par un maximum lorsque $\frac{d(C_B^*)}{dX}$ est nul soit lorsque :

$$\begin{aligned} \frac{Q}{R} C_C^* \left(\frac{1}{P^2} - 1 \right) X^4 + 2 \left[\frac{Q}{PR} C_C^* \left(1 + \frac{QR}{P} \right) - C_o \right] X^3 \\ + \left[\frac{Q}{R} C_C^* + 4 \frac{Q^2}{P} C_C^* - \frac{C_o}{P} \right] X^2 + 2Q^2 C_C^* X + QRC_o = 0 \end{aligned}$$

A.C.VI.- Potentiels caractéristiques. A, B et C solubles dans l'électrolyte
(paragraphe III.2. 2ème partie).

Le potentiel E_1 est le potentiel par lequel la densité de courant sur l'anneau de A seul en solution à la concentration C_o est égale à la densité de courant résiduelle, soit, d'après l'équation (29) :

$$\frac{-p(1+2q+q')}{(1+p+p')(1+q+q')-p'q} = -\frac{1}{a^2}$$

où $a^2 = \frac{C_o}{C_r}$ C_o concentration de A en solution
 C_r concentration en impuretés.

soit :

$$\frac{\frac{P}{X} \left(1 + 2 \frac{QR}{X} + \frac{QX}{R} \right)}{\left(1 + \frac{P}{X} + PX \right) \left(1 + \frac{QR}{X} + \frac{QX}{R} \right) - PQR} = \frac{1}{a^2}$$

De même au potentiel E_2 la densité de courant sur l'anneau de C seul en solution à la concentration C_o est égale à la densité de courant résiduelle, soit :

$$\frac{q'(1+p+2p')}{(1+p+p')(1+q+q')-p'q} = \frac{1}{a^2}$$

Au potentiel E_3 la densité de courant de réduction de B est égale à 99 % de sa valeur limite :

$$\frac{p'(1+q')-q(1+p)}{(1+p+p')(1+q+q')-p'q} = -0,99$$

Au potentiel E_4 , la densité de courant d'oxydation de B est égale à 99 % de sa valeur limite :

$$\frac{p'(1+q')-q(1+p)}{(1+p+p')(1+q+q')-p'q} = 0,99$$

Ces quatre potentiels E_i ($i = 1,4$) peuvent se mettre sous la forme :

$$\alpha_4 X^4 + \alpha_3 X^3 + \alpha_2 X^2 + \alpha_1 X + \alpha_0 = 0 \quad \text{d'où le tableau :}$$

	α_4	α_3	α_2	α_1	α_0
E_1	PQ	PR + Q	$- a^2 PQ + R$	$(- a^2 P + QR) R$	$- 2a^2 PQR^2$
E_2	$2a^2 PQ$	$- PR + a^2 Q$	$a^2 PQ - R$	$- (P + QR) R$	$- PQR^2$
E_3	2PQ	2PR + Q	R + PQ	$(P - 10^{-2} Q) R$	$- 10^{-2} PQR^2$
E_4	$10^{-2} PQ$	$10^{-2} PR - Q$	$- R - PQ$	$- (P + 2QR) R$	$- 2PQR^2$

Les calculs ont été effectués à l'ordinateur IBM 7040 en prenant $a^2 = 10^4$.

A.C.VII.- Potentiels caractéristiques. A,B solubles, C insoluble dans l'électrolyte.

(paragraphe III.2. 2ème partie).

Le potentiel E_1 est le potentiel d'électroactivité sur l'anneau d'une solution de concentration $C_o = 10^{-2} M$ de A. D'après l'équation (34), à ce potentiel

$$\frac{-p(1+2q)}{(1+p+p')(1+q)-p'q} = -\frac{1}{a^2} \quad \text{où} \quad a^2 = \frac{C_o}{C_r}$$

soit

$$\frac{\frac{p}{X} \left(1 + 2 \frac{QR}{X} \right)}{\left(1 + \frac{p}{X} + pX \right) \left(1 + \frac{QR}{X} \right) - pQR} = \frac{1}{a^2}$$

$$pX^3 + X^2 + (QR - a^2 p) X - 2a^2 pQR = 0$$

Au potentiel E_3 , la densité de courant de réduction de B est égale à 99 % de sa valeur limite :

$$-\frac{q(1+p)-p'}{(1+p+p')(1+q)-p'q} = -0,99$$

soit

$$\frac{\frac{QR}{X} \left(1 + \frac{p}{X} \right) - pX}{\left(1 + pX + \frac{p}{X} \right) \left(1 + \frac{QR}{X} \right) - pQR} = 0,99$$

$$-2pX^3 - X^2 + (10^{-2} QR - p) X + 10^{-2} pQR = 0$$

et au potentiel E_4 , il en est de même pour le courant d'oxydation de B :

$$-\frac{q(1+p)-p'}{(1+p+p')(1+q)-p'q} = 0,99$$

soit

$$10^{-2} pX^3 + X^2 + (2QR + p) X + 2pQR = 0$$

Les calculs ont été effectués à l'ordinateur IBM 7040 en prenant $a^2 = 10^4$.

A.C.VIII.- Concentrations des composés A, B et C en fonction du temps, au cours de l'électrolyse à potentiel contrôlé d'un système consécutif à deux électrons. Les trois composés A, B et C sont solubles.

(paragraphe IV.1.1 et IV.2. 2ème partie).

Le nombre de moles de chaque composé qui disparaît par unité de temps et de surface d'électrode soit par réaction électrochimique à l'électrode, soit par réaction chimique de dismutation au sein de la solution, s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{V}{S} \frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^* - k_1' C_B^* + \frac{V\rho}{S} (\sigma C_A C_C - C_B^2) \\ -\frac{V}{S} \frac{dC_B}{dt} = -k_1 C_A^* + (k_1' + k_2) C_B^* - k_2' C_C^* + 2 \frac{V\rho}{S} (C_B^2 - \sigma C_A C_C) \\ -\frac{V}{S} \frac{dC_C}{dt} = -k_2 C_B^* + k_2' C_C^* + \frac{V\rho}{S} (\sigma C_A C_C - C_B^2) \end{array} \right.$$

C_A^* , C_B^* et C_C^* sont donnés par les formules (28):

$$\left\{ \begin{array}{l} C_A^* = \frac{[(1+p')(1+q') + q] C_A + p'(1+q') C_B + p'q' C_C}{\Delta} \\ C_B^* = \frac{(1+q') p C_A + (1+p)(1+q') C_B + (1+p) q' C_C}{\Delta} \\ C_C^* = \frac{pq C_A + q(1+p) C_B + [(1+p)(1+q) + p'] C_C}{\Delta} \end{array} \right.$$

où $\Delta = (1+p+p')(1+q+q') - p'q$

En posant $\lambda = \frac{Sm}{V}$ et en tenant compte de ce que $C_A + C_B + C_C = C_o$, on obtient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_A}{dt} = -\lambda \frac{p(1+q+q') + p'q'}{\Delta} C_A + \lambda \frac{p'}{\Delta} C_B + \lambda \frac{p'q'}{\Delta} C_o - \rho [\sigma C_A (C_o^* - C_A - C_B) - C_B^2] \\ \frac{dC_B}{dt} = -\lambda \frac{q' - p}{\Delta} C_A - \lambda \frac{(1+p)(q+q') + p'(1+q')}{\Delta} C_B + \lambda \frac{q'(1+p)}{\Delta} C_o \\ \quad - 2\rho [C_B^2 - \sigma C_A (C_o - C_A - C_B)] \end{array} \right.$$

Soit si :

$$\begin{cases} a_1 = -\lambda \frac{p(1+q+q') + p'q'}{\Delta} \\ b_1 = \lambda \frac{p'}{\Delta} \\ c_1 = \lambda \frac{p'q'}{\Delta} C_o \end{cases} \quad \begin{cases} a_2 = -\lambda \frac{q' - p}{\Delta} \\ b_2 = -\lambda \frac{(1+p)(q+q') + p'(1+q')}{\Delta} \\ c_2 = \lambda \frac{q'(1+p)}{\Delta} C_o \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{dt} = a_1 C_A + b_1 C_B + c_1 - \rho \left[\sigma C_A (C_o - C_A - C_B) - C_B^2 \right] \\ \frac{dC_B}{dt} = a_2 C_A + b_2 C_B + c_2 + 2 \rho \left[\sigma C_A (C_o - C_A - C_B) - C_B^2 \right] \end{cases} \quad (1)$$

Si l'on ne tient pas compte de la réaction de dismutation, ce système devient :

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{dt} = a_1 C_A + b_1 C_B + c_1 \\ \frac{dC_B}{dt} = a_2 C_A + b_2 C_B + c_2 \end{cases} \quad (2)$$

La résolution analytique du système différentiel (1) n'est pas réalisable, mais on peut le résoudre numériquement par la méthode de RUNGE-KUTTA. Par contre, le système (2) peut être résolu analytiquement, ce qui permet de calculer les concentrations de A, B et donc C en solution, en fonction du potentiel E, du temps d'électrolyse t, de $\frac{k_1^o}{m}$, $\frac{k_2^o}{m}$, α et $E_2^o - E_1^o$, en admettant que la réaction de dismutation n'intervient pas au cours de l'électrolyse.

En passant par les transformées de Laplace, dans le cas où A est seul en solution à l'origine, la résolution de ce système conduit à :

$$\begin{cases} C_A = C_{A.\infty} + K_1 \exp(-\lambda s_1 t) + K_2 \exp(-\lambda s_2 t) \\ C_B = C_{B.\infty} + L_1 \exp(-\lambda s_1 t) + L_2 \exp(-\lambda s_2 t) \\ C_C = C_{C.\infty} + M_1 \exp(-\lambda s_1 t) + M_2 \exp(-\lambda s_2 t) \end{cases} \quad (3)$$

Les expressions (28) de C_A^* , C_B^* et C_C^* et le système (2) permettent d'écrire :

$$\begin{cases} C_A^* = C_A + \frac{1}{\lambda} \frac{dC_A}{dt} \\ C_B^* = C_B + \frac{1}{\lambda} \frac{dC_B}{dt} \\ C_C^* = C_C + \frac{1}{\lambda} \frac{dC_C}{dt} \end{cases}$$

Donc :

$$\begin{cases} C_A^* = C_{A.\infty} + K_1 (1 - s_1) \exp(-\lambda s_1 t) + K_2 (1 - s_2) \exp(-\lambda s_2 t) \\ C_B^* = C_{B.\infty} + L_1 (1 - s_1) \exp(-\lambda s_1 t) + L_2 (1 - s_2) \exp(-\lambda s_2 t) \\ C_C^* = C_{C.\infty} + M_1 (1 - s_1) \exp(-\lambda s_1 t) + M_2 (1 - s_2) \exp(-\lambda s_2 t) \end{cases} \quad (4)$$

D'autre part la densité de courant d'électrolyse, somme des courants des deux réactions élémentaires, s'écrit

$$j = -F(k_1 C_A^* - k_1' C_B^*) - F(k_2 C_B^* - k_2' C_C^*)$$

$$\text{soit} \quad J = -\frac{1}{\lambda} \left(2 \frac{dC_A}{dt} + \frac{dC_B}{dt} \right) \quad (5)$$

et, d'après (3) et (5) :

$$J = (2 K_1 + L_1) s_1 \exp(-\lambda s_1 t) + (2 K_2 + L_2) s_2 \exp(-\lambda s_2 t)$$

Les expressions des constantes K_1 , K_2 , L_1 et L_2 sont obtenues en tenant compte des conditions aux limites.

D'après (3), au temps $t = 0$

$$\begin{cases} C_A^*(0) = C_{A.\infty} + K_1 (1 - s_1) + K_2 (1 - s_2) \\ C_B^*(0) = C_{B.\infty} + L_1 (1 - s_1) + L_2 (1 - s_2) \end{cases}$$

Au cours de la résolution du système (2), nous avons trouvé :

$$\begin{cases} K_1 + K_2 = C_A(0) - C_{A.\infty} \\ L_1 + L_2 = C_B(0) - C_{B.\infty} \end{cases}$$

avec ici $C_B(0) = 0$ (A seul en solution à l'origine).

En combinant ces deux systèmes nous obtenons :

$$\begin{cases} C_A^* (0) = C_A (0) - K_1 s_1 - K_2 s_2 \\ C_B^* (0) = -L_1 s_1 - L_2 s_2 \end{cases}$$

et les constantes K_1 , K_2 , L_1 et L_2 sont déterminées à partir de :

$$\begin{cases} K_1 + K_2 = C_A (0) - C_{A.\infty} \\ K_1 s_1 + K_2 s_2 = C_A (0) - C_A^* (0) \end{cases}$$

$$\begin{cases} L_1 + L_2 = C_B (0) - C_{B.\infty} \\ L_1 s_1 + L_2 s_2 = - C_B^* (0) \end{cases}$$

on obtient :

$$\begin{cases} K_1 = \frac{C_A^* (0) - C_A (0) - s_2 (C_{A.\infty} - C_A (0))}{s_2 - s_1} \\ K_2 = \frac{(C_{A.\infty} - C_A (0)) s_1 - C_A^* (0) + C_A (0)}{s_2 - s_1} \\ L_1 = \frac{C_B^* (0) - s_2 C_{B.\infty}}{s_2 - s_1} \\ L_2 = \frac{s_1 C_{B.\infty} - C_B^* (0)}{s_2 - s_1} \end{cases}$$

A.C.IX.- Concentration des composés A et B en fonction du temps, au cours d'une d'une électrolyse à potentiel contrôlé d'un système consécutif à deux électrons, le composé C étant insoluble.

(paragraphe IV.1.2. 2ème partie).

1 - Oxydation de C dans une solution ne contenant pas A

Alors $C_C = 0$ et $C_C^* = \text{constante}$.

En procédant comme dans le cas où les trois composés étaient solubles nous obtenons, en négligeant la dismutation :

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{dt} = a'_1 C_A + b'_1 C_B + c'_1 \\ \frac{dC_B}{dt} = a'_2 C_A + b'_2 C_B + c'_2 \end{cases}$$

où $a'_1 = -\lambda \frac{p(1+q)}{(1+p)(1+q) + p'}$

$$b'_1 = \lambda \frac{p'}{(1+p)(1+q) + p'}$$

$$c'_1 = \lambda \frac{p'q'C_C^*}{(1+p)(1+q) + p'}$$

$$a'_2 = \lambda \frac{p}{(1+p)(1+q) + p'}$$

$$b'_2 = -\lambda \frac{p' + q(1+p)}{(1+p)(1+q) + p'}$$

$$c'_2 = \lambda \frac{q'(1+p)C_C^*}{(1+p)(1+q) + p'}$$

et $J = -\frac{1}{\lambda} \left(2 \frac{dC_A}{dt} + \frac{dC_B}{dt} \right)$

ce qui conduit à .

$$\begin{cases} C_A = C_{A.\infty} + K'_1 \exp(-\lambda s_1 t) + K'_2 \exp(-\lambda s_2 t) \\ C_B = C_{B.\infty} + L'_1 \exp(-\lambda s_1 t) + L'_2 \exp(-\lambda s_2 t) \\ C_C = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} C_A^* = C_{A.\infty} + K_1' (1 - s_1) \exp(-\lambda s_1 t) + K_2' (1 - s_2) \exp(-\lambda s_2 t) \\ C_B^* = C_{B.\infty} + L_1' (1 - s_1) \exp(-\lambda s_1 t) + L_2' (1 - s_2) \exp(-\lambda s_2 t) \\ C_C^* = 1 \end{cases}$$

$$J = (2 K_1' + L_1') s_1 \exp(-\lambda s_1 t) + (2 K_2' + L_2') s_2 \exp(-\lambda s_2 t)$$

où

$$\begin{cases} K_1' = \frac{C_A^*(0) - s_2 C_{A.\infty}}{s_2 - s_1} \\ K_2' = \frac{C_{A.\infty} s_1 - C_A^*(0)}{s_2 - s_1} \\ L_1' = \frac{C_B^*(0) - s_2 C_{B.\infty}}{s_2 - s_1} \\ L_2' = \frac{s_1 C_{B.\infty} - C_B^*(0)}{s_2 - s_1} \end{cases} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} C_A^*(0) = \frac{p' q' C_C^*}{(1+p)(1+q) + p'} \\ C_B^*(0) = \frac{q' (1+p) C_C^*}{(1+p)(1+q) + p'} \end{cases}$$

2 - Réduction de A à la concentration C_0 à l'origine, sur une électrode de C

Les constantes deviennent alors :

$$\begin{cases} K_1' = \frac{C_A^*(0) - C_A(0) - s_2 (C_{A.\infty} - C_A(0))}{s_2 - s_1} \\ K_2' = \frac{(C_{A.\infty} - C_A(0)) s_1 - C_A^*(0) + C_A(0)}{s_2 - s_1} \\ L_1' = \frac{C_B^*(0) - s_2 C_{B.\infty}}{s_2 - s_1} \\ L_2' = \frac{s_1 C_{B.\infty} - C_B^*(0)}{s_2 - s_1} \end{cases} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} C_A^*(0) = C_0 \left(1 + \frac{a_1'}{\lambda} + \frac{c_1'}{\lambda} \right) \\ C_B^*(0) = C_0 \left(\frac{a_2'}{\lambda} + \frac{c_2'}{\lambda} \right) \end{cases}$$

A.C.X.- Détermination de $\frac{k_1^O}{m}$ et $\frac{k_2^O}{m}$ à partir de l'étude de l'oxydation du cuivre à l'aide de l'électrode à disque et à anneau.
(paragraphe I.2.1. 3ème partie).

$$\begin{cases} C_B^* = \frac{Q}{R} X^2 \frac{X + P}{PX^3 + X^2 + (P + QR) X + PQR} \\ (1 - P^2) X_m^3 + 2 (P + QR) X_m^2 + P (P + 4 QR) X_m + 2 P^2 QR = 0 \end{cases}$$

De ces deux relations on peut tirer l'expression de $\log Q$ en fonction de $\log P$:

$$Q = \frac{X_m}{2 R} \frac{P^2 (X_m^2 - 1) - 2 PX_m - X_m^2}{(X_m + P)^2}$$

soit
$$Q = \frac{X_m}{2 R} \left(\frac{PX_m}{P + X_m} + 1 \right) \left(\frac{PX_m}{P + X_m} - 1 \right)$$

d'où :

$$\begin{cases} \log Q = \log z + \log (2 + z) + \log X_m - \log R - 0,301 \\ z = \frac{X_m P}{X_m + P} - 1 \end{cases}$$

Dans le cas de l'oxydation de l'électrode à disque de cuivre :

$$\begin{cases} X_m = 23,7 \\ R = 10^3 \end{cases}$$

d'où l'équation suivante de la courbe 1 figure 21 :

$$\begin{cases} \log Q = - 1,926 + \log z + \log (2 + z) \\ z = \frac{23,7 P}{23,7 + P} - 1 \end{cases}$$

D'autre part la courbe 3 de la figure 21 a pour équation, compte tenu des valeurs expérimentales de i_m et i_∞ :

$$\log Q - \log P - 2,403 = f (\log P).$$

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - A.N. FRUMKIN et L.N. NEKRASOV -
Dokl. Akad. Nauk SSSR , 126, 15 (1959).
- (2) - V.G. LEVICH -
Physicochemical Hydrodynamics - Prentice Hall, Englewood Cliffs,
N.J. (1962).
- (3) - J. JACQ, B. CAVALIER et O. BLOCH -
Electrochim. Acta, 13, 1119 (1968).
- (4) - J. JACQ, B. CAVALIER -
Rapport IFP n° 16 305 (octobre 1968).
- (5) - I.M. KOLTHOFF et J.J. LINGANE -
Polarography - 2° éd., volume I, p. 201, Interscience Publ.,
New-York (1952).
- (6) - R.A. MARCUS -
J. Phys. Chem., 67, 853 (1963).
- (7) - H. EYRING et E.M. EYRING -
Modern Chemical Kinetics - Reinhold Publ. C° (1963).
- (8) - J. JACQ -
Rapport IFP n° 13 288 (mai 1966).
- (9) - J. JACQ -
Rapport IFP n° 11 180 (octobre 1964).
- (10) - J. JACQ et O. BLOCH -
Electrochim. Acta, 11, 93 (1966).
- (11) - I.M. KOLTHOFF et Y. OKINAKA -
J. Am. Chem. Soc. 81, 2296 (1953).
- (12) - W.M. LATIMER -
Oxidation Potentials - 2° éd., Prentice Hall Inc, Englewood Cliffs, N.J.
- (13) - J. JACQ, J. VIGNES et O. BLOCH -
C.R. Acad. Sc. Paris, t. 260, 3061 (15 mars 1965).
- (14) - J. JACQ, J. VIGNES et O. BLOCH -
Rapport IFP N° 11 602 (février 1965).
- (15) - G.W. TINDALL et S. BRUCKENSTEIN -
Anal. Chem., 40, 1051 (1968).

- (16) - G.W. TINDALL et S. BRUCKENSTEIN -
Anal. Chem., 40, 1637 (1968).
- (17) - J.A. ALTERMATT et S.E. MANAHAN -
Anal. Chem., 40 (3), 655 (1968).
- (18) - V.V. LOSEV, L.E. SRIBNYI et A.I. MOLODOV -
Soviet Electrochem., 2 (12), 1306 (1966).
- (19) - G.R. BROWN et H.R. THIRSK -
Electrochim. Acta G.B., 10 (4), 383 (1965).
- (20) - L.N. NEKRASOV et N.P. BEREZINA -
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 142 (4), 855 (1962).
- (21) - S. BRUCKENSTEIN -
Soviet Electrochem., 2 (9), 995 (1967).
- (22) - S. BRUCKENSTEIN et G. FELDMAN -
J. Electroanal. Chem., 9, 395 (1965).
- (23) - Yu.B. IVANOV et V.G. LEVICH -
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 121, 503 (1958).
- (24) - I.M. KOLTHOFF et J.J. LINGANE -
Polarography - 2° éd., volume II, p. 493 , Interscience Publ.,
New-York (1952).
- (25) - G.W. TINDALL et S. BRUCKENSTEIN -
Anal. Chem., 40, 1402 (1968).
- (26) - J.P. DESMARQUEST, Trinh-Dinh CHAN et O. BLOCH -
J. Electro anal. Chem. à paraître.
- (27) - G. CHARLOT -
L'analyse qualitative et les réactions en solution - Masson et Cie -
Paris (1957).
- (28) - F.B. BAKER, W.D. BREWER et T.W. NEWTON -
Inorg. Chem., 5 (7), 1294 (1966).
- (29) - J.C. MULLER, C. FERRADINI et J. PUCHEAULT -
J. Chim. Phys., 63 (2), 232 (1966).
- (30) - K.J. VETTER et G. THIEMKE -
Z. Elektrochem., 64 (6), 805 (1960).
- (31) - H.A. CATHERINO et J. JORDAN -
Talanta, 11, 159 (1964).

- (32) - J. ULSTRUP -
Electrochim. Acta, 13 (3), 535 (1968).
- (33) - S. TOSHIMA, H. OKANIWA et M. NISHIJIMA -
Denki Kagaku, 34 (12), 941 (1966).
- (34) - K.J. VETTER -
Electrochemical Kinetics - Academic Press - New-York - London (1967).
- (35) - N.V. SIDGWICK -
The Chemical Elements and their compounds - Vol. II p. 1429 -
Clarendon Press - Oxford (1950).
- (36) - L. PORRI, M.C. GALLAZZI et G. VITULLI -
Chem. Comm., 228 (1967).
- (37) - Trinh-Dinh CHAN, J.P. DESMARQUEST et O. BLOCH -
à paraître.
- (38) - T.C. FRANKLIN et C.R. PARSONS -
J. Electrochem. Soc., 109, 641 (1962).
- (39) - I.V. TOMSKIKH -
Soviet Electrochem., 3 (2), 180 (1967).
- (40) - T.C. FRANKLIN et J. GOODWYN -
J. Electrochem. Soc., 106, 269 (1959).
- (41) - R.H. SANBORN et E.F. ORLEMANN -
J. Am. Chem. Soc., 78, 4852 (1956).
- (42) - R.H. SANBORN et E. F. ORLEMANN -
J. Am. Chem. Soc., 77, 3726 (1955).
- (43) - J.J. LINGANE et B.A. LOVERIDGE -
J. Am. Chem. Soc., 72, 438 (1950).
- (44) - M. ARESTA, M. ROSSI et A. SACCO -
Inorg. Chim. Acta, 13 (21), 227 (1969).
- (45) - N. MAKI et K. OKAWA -
J. Electroanal. Chem., 8, 262 (1964).
- (46) - D. KYRIACOU -
Anal. Chem., 37 (8), 1036 (1965).
- (47) - S.P. PERONE et W.F. GUTKNECHT -
Anal. Chem., 39 (8), 892 (1967).
- (48) - T.C.F. MUNDAY et J.D. CORBETT -
Inorg. Chem., 5 (7), 1263 (1966).

- (49) - R.A. POTTS, R.D. BARNES et J.D. CORBETT -
Inorg. Chem., 7 (12), 2558 (1968).
- (50) - J.H. BAXENDALE, J.P. KEENE et D.A. STOTT -
Chem. Comm. G.B., n° 20, 715 (1966).
- (51) - J.H. BAXENDALE et R.S. DIXON -
Proc. Chem. Soc., 148 (août 1963).
- (52) - G.E. ADAMS, J.H. BAXENDALE et W.J. BOAG -
Proc. Chem. Soc., 241 (août 1963).
- (53) - B. LOVRECEK et N. MARINCIC -
Electrochim. Acta, 11 (2), 237 (1966).
- (54) - M.L. RUMPEL, A.W. DAVIDSON et J. KLEINBERG -
Inorg. Chem., 3 (7), 935 (1964).
- (55) - M.E. STRAUMANIS et M. DUTTA -
Inorg. Chem., 5 (6), 992 (1966).
- (56) - W. KANGRO et Fr. WEINGÄRTNER -
Z. Elektrochem., 58, 505 (1954).
- (57) - L.J. DUIĆ, Z. KOVAC et B. LOVRECEK -
Croat. Chem. Acta, 32, 213 (1960).
- (58) - A.I. MOLODOV et V.V. LOSEV -
Soviet Electrochem., 4 (7), 752 (1968).
- (59) - V. MARKOVAC et B. LOVRECEK -
J. Electrochem. Soc., 109, 727 (1962).
- (60) - G.M. BUDOV et V.V. LOSEV -
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 129, 1321 (1959).
- (61) - V.V. LOSEV et A.I. MOLODOV -
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 130, 111 (1960).
- (62) - V.V. LOSEV et A.I. MOLODOV -
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 135, 1432 (1960).
- (63) - V.V. LOSEV et A.I. MOLODOV -
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 148, 1114 (1963).
- (64) - V. MARKOVAC et B. LOVRECEK -
J. Electrochem. Soc., 112 (5), 520 (1965).
- (65) - L.F. KOZIN et E.E. KOBRAND -
J. Appl. Chem. USSR, 38 (3), 584 (1965).

- (66) - L.F. KOZIN, E.E. KOBRAND, A.G. EGOROVA et G.M. CHERNII -
Tr. Inst. Khim. Nauk, Akad. Nauk Kaz. SSR, 18, 75 (1967).
- (67) - A.P. PCHEL'NIKOV et V.V. LOSEV -
Elektrokhim., 1, 1058 (1965).
- (68) - A.P. PCHEL'NIKOV et V.V. LOSEV -
Zashchita Metal, t.1, 482 (1965).
- (69) - R.E. VISCO -
J. Phys. Chem., 69 (1), 202 (1965).
- (70) - V.V. LOSEV et A.P. PCHEL'NIKOV -
Soviet Electrochem., 4 (3), 230 (1968).
- (71) - F.F. FAIZULLIN et N.A. AMIRKHANOVA -
Soviet Electrochem., 2 (7), 744 (1966).
- (72) - A.I. MOLODOV, G.N. MARKOS'YAN, A.P. PCHEL'NIKOV et V.V. LOSEV -
Soviet Electrochem., 4 (11), 1233 (1968).
- (73) - V.V. LOSEV -
Electrochim. Acta, 15 (7), 1095 (1970).
- (74) - L. KISS -
Magy. Kem. Folyoirat, 72 (4), 191 (1966).
- (75) - L. KISS, J. FARKAS et A. KÖRÖSI -
Magy. Kem. Folyoirat, 75 (2), 66 (1969).
- (76) - R.E. VISCO -
J. Electrochem. Soc., 112 (9), 932 (1965).
- (77) - M. GARREAU et I. EPELBOIN -
J. Chim. Phys., 63, 1515 (1966).
- (78) - J.D. CORBETT -
Inorg. Chem., 2, 634 (1963).
- (79) - J.D. CORBETT -
J. Electrochem. Soc., 109, 1214 (1962).
- (80) - B. CAVALIER, C. DEZAEL et J. JACQ -
Bull. Soc. Chim. France, 10, 3210 (1966).

LISTE DES PRINCIPAUX SYMBOLES

A	oxydant du couple rédox simple A/B
B	réducteur du couple A/B et oxydant du couple B/C
C	réducteur du couple B/C
A , B , C ,	concentration (mole l ⁻¹) des composés A, B et C au sein de la solution
C _A , C _B , C _C	concentration (mole l ⁻¹) des composés A, B et C au temps t et en un point M
C _A [*] , C _B [*] , C _C [*]	concentration (mole l ⁻¹) des composés A, B et C au niveau de l'électrode
C _{A.∞} , C _{B.∞} , C _{C.∞}	concentration limite (mole l ⁻¹) en solution des composés A, B et C au cours de l'électrolyse à potentiel contrôlé
C ₀	concentration (mole l ⁻¹) à l'instant t = 0 d'un composé initialement seul en solution
D	coefficient de diffusion (cm ² s ⁻¹)
e	électron
E	potentiel (mV) de l'électrode par rapport à ENH
E _a	potentiel (mV) de l'anneau par rapport à ENH
E ₁ ^o	potentiel normal (mV (ENH)) du couple A/B
E ₂ ^o	potentiel normal (mV (ENH)) du couple B/C
E _{1/2}	potentiel de demie vague (mV (ENH))
E ₁ , E ₂	potentiels d'électroactivité (mV (ENH)) de A et C
E ₃ , E ₄	potentiels (mV (ENH)) des courbes de réduction et d'oxydation de B, pour lesquels le courant atteint 99 % de sa valeur limite
F	faraday
j	densité de courant (mA/cm ²)
j _d	densité de courant limite (mA/cm ²)

$j_{d.A}, j_{d.B}, j_{d.C}$	densités de courant limite (mA/cm^2) des composés A, B et C
J	densité de courant réduite $J = \frac{j}{j_d}$
k_n	constante de vitesse (cm s^{-1}) de la réaction de réduction n au potentiel E
k'_n	constante de vitesse (cm s^{-1}) de la réaction d'oxydation n au potentiel E
k_n^o	constante intrinsèque de vitesse de transfert de charge (cm s^{-1}) de la réaction n
m	constante de vitesse de transfert de masse (cm s^{-1}) définie par le rapport D/δ
N	fraction des ions créés sur le disque recueillie sur l'anneau de l'électrode à disque et à anneau
P	rapport (adimensionnel) k_1^o/m
p	rapport (adimensionnel) k_1/m
p'	rapport (adimensionnel) k'_1/m
Q	rapport (adimensionnel) k_2^o/m
q	rapport (adimensionnel) k_2/m
q'	rapport (adimensionnel) k'_2/m
$Q_i (C_i, C_j)$	vitesse d'apparition d'un composé par réaction chimique du composé i sur le composé j
R	$R = \exp \left[\frac{\alpha F}{RT} (E_2^o - E_1^o) \right]$
$\mathcal{R}$	constante des gaz parfaits (8,3144 joule/mole - °K)
t	temps
T	température absolue °K
V	vitesse du fluide au temps t et en un point M

v_A, v_B, v_C	vitesses de disparition des composés A, B et C
x	distance (cm) à l'électrode
X	$X = \exp \left[\frac{\alpha \mathcal{F}}{RT} (E - E_l^{\circ}) \right]$
α	coefficient de transfert de réduction
δ	épaisseur (cm) de la couche de diffusion
ρ	constante de vitesse de dismutation
σ	constante d'équilibre de dismutation.



Vu et Approuvé

PARIS, le . 17 . MAI . 1971 .

Le Président

de l'Université de PARIS VI

